



TESIS DOCTORAL

# **Tratamiento con disolventes de aceites de pescado**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Luis Gutiérrez Jodra**

Madrid, 2015

## DOCTORADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695856

## T E S I S

TRATAMIENTO CON DISOLVENTES  
DE ACEITES DE PESCADO

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE · MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro ...34229...

b25004785  
i37421025

LUIS GUTIERREZ JODRA



# INDICE.

Introducción .....	Pág. 1
--------------------	--------

## PARTE I .

Sistemas Acidos grasos-Aceite neutro-Disolvente.

Capítulo 1.-Generalidades acerca de la extracción con disolventes.- .....	6
Eliminación de ácidos grasos libres por extracción con disolventes.-.....	14
Capítulo 2.-Determinación experimental de los sistemas.-	16
Productos empleados.-.....	17
Determinación de la isoterma de saturación.-	19
Determinación de las rectas de reparto.-...	21
Errores.-.....	23
Capítulo 3.-Diagramas de equilibrio.-.....	26
Otras formas de representación.-.....	33
Diagramas de selectividad.-.....	34
Capítulo 4.-Correlaciones de datos.-.....	38

## PARTE II.

Sistemas Insaponificable-Aceite neutro-Disolvente.

Capítulo 5.-Estado actual de la obtención del insaponificable.-.....	50
Capítulo 6.-Diagramas de equilibrio.-.....	61
Productos utilizados.-.....	61
Métodos de análisis.-.....	62
Diagramas.-.....	63
Diagramas rectangular y de selectividad.-...	66
Capítulo 7.-Correlaciones de datos.-.....	68

### PARTE III.

#### Teoría de la extracción con disolventes.

Capítulo 8.-Generalidades.-Métodos de extracción.-.....	Pág. 74
Capítulo 9.-Métodos de cálculo.-.....	77
Capítulo 10.-Teoría de las columnas de extracción.-.....	85
Capítulo 11.-Crítica y aplicación de los métodos anteriores.-.....	107
Predicción de datos.-.....	113
Conocimiento de la resistencia controlante.-	115
Cálculo de las unidades de transmisión y de las alturas correspondientes.-.....	117
Capítulo 12.-Extracción con reflujo.-.....	122
Resolución analítica.-.....	128

### PARTE IV.

#### Experiencias con una columna de extracción.

Capítulo 13.-Elección de método de extracción y de disolvente.-.....	131
Capítulo 14.-Descripción de las experiencias.-.....	140
Capítulo 15.-Extracción del insaponificable.-.....	178
Resumen general y conclusiones.-.....	186
Bibliografía.-.....	191



El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central bajo la dirección del Excmo Sr.D. Antonio Rius Miró, Catedrático de Química Técnica a quien expresamos nuestro mas sincero agradecimiento, que se extiende tambien al Instituto Especial de la Grasa y sus derivados, del Patronato Juan de la Cierva, por la ayuda económica recibida.

Madrid, Diciembre de 1948.

*Rius Miró*

## INTRODUCCION

=====

La demanda, cada día mayor, de productos con características específicas han obligado a un estudio detenido de las posibilidades de separar, a ser posible, sin alteración, mezclas tan complejas como son las grasas naturales. Las diferencias entre las distintas clases existentes fueron apreciadas desde un principio y las transacciones comerciales se han hecho durante mucho tiempo teniendo en cuenta solamente su procedencia. Más tarde se comprobó que las grasas tenían propiedades muy distintas según sus orígenes y los tratamientos a que habían sido sometidas, lo que motivó una diferenciación en el valor de una misma clase de aceite e, inmediatamente, surgió la idea de separar los componentes indeseables con objeto de revalorizar aquellos productos de calidad baja. El conocimiento posterior de que la diferencia esencial entre las grasas se debe a la presencia en mayor o menor cantidad de alguno de sus componentes, suscitó la cuestión de separar del resto del aceite aquellos más valiosos o la de escindirle en dos o más porciones de propiedades distintas.

En líneas generales, el problema constaba, por tanto, de tres partes distintas:

- a).-Separación de aquellas porciones que rebajan la calidad de los aceites.
- b).-Separación de aquellas porciones comparativamente mucho más valiosas que el resto del aceite y que generalmente están presentes en cantidades pequeñas.
- c).-Separación del aceite en porciones de distintas propiedades.

Otros problemas que acompañan al conocimiento científico de los aceites son las escisiones en sus componentes químicos y aprovechamiento por separado, polimerizaciones, isomerizaciones y tratamientos químicos con el fin, bien de mejorar sus propiedades, bien

de obtener derivados útiles, pero, al objeto de este trabajo, no serán tenidos en cuenta ya que todos estos tratamientos se caracterizan por la alteración del aceite.

Como es lógico, ante problema de tal envergadura, las soluciones no han sido ni completas, es decir, con la suficiente flexibilidad para lograr todos los fines, ni perfectas. Para cada uno de los problemas se han dado distintas soluciones, basadas en la Fisicoquímica y en la Ingeniería Química, siendo la primera parte la que ha recibido atención preferente; las otras dos son relativamente más modernas y por consiguiente han sido menos tratadas. A la primera parte corresponden los métodos de refino, decoloración y desodorización, a la segunda los de obtención de concentrados vitamínicos y de antioxidantes y a la tercera, los de separación en aceites secantes y no secantes.

Los métodos de refino seguidos industrialmente hasta ahora abarcan la eliminación de las sustancias perjudiciales, que, principalmente son los mucílagos o sustancias gomosas del tipo de los hidratos de carbono, las sustancias proteicas, los fosfátidos y los ácidos grasos libres, siendo estos últimos los que suelen presentarse en mayores cantidades. La separación de las impurezas de tipo no graso se consigue en muchos aceites por un simple tratamiento con agua o con ácidos, generalmente sulfúrico. En aquellos casos en que la eliminación de los ácidos grasos libres es el problema principal, se aplica preferentemente el tratamiento alcalino en sus distintas modalidades, bien con sosa o con otros álcalis, presentando las ventajas de su baratura y elevado rendimiento en aceite neutro cuando la acidez inicial es baja y la desventaja del bajo rendimiento cuando la acidez es alta; este procedimiento elimina también el resto de las impurezas y parte de algunas sustancias útiles, tal como vitamina A en aquellos aceites que la contienen.

Otro método de trabajo es el refino por corriente de vapor

que presenta buenas características ya que el rendimiento conseguido es muy bueno y además elimina gran parte del olor, aunque el aceite obtenido sea algo más oscuro y el coste del equipo bastante elevado. El método más moderno en su aplicación aunque no esté bien conocido es el tratamiento con disolventes que permite obtener un rendimiento muy bueno aún con aceites de elevado contenido en ácidos grasos libres y cuyo coste de equipo es bastante bajo, teniendo la ventaja sobre los anteriores de poder ser llevado en marcha continua.

Todos los métodos de refino efectúan alguna reducción en el color del aceite tratado, pero el llamado blanqueo es un tratamiento con adsorbentes que eliminan las materias colorantes, aunque a veces se puede lograr el mismo resultado por una oxidación. La decoloración de los aceites, muchas veces no responde mas que a un criterio puramente comercial de mejora de la presentación.

La desodorización se efectúa casi siempre por tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas y bajas presiones; el método elimina también los ácidos grasos libres habiéndose observado que la desaparición de estos es paralela a la del olor, lo cual parece indicar que sus pesos moleculares y sus volatilidades son del mismo orden que los de los compuestos que producen el olor. La hidrólisis que siempre produce el vapor de agua no tiene importancia ya que se llega a un estado estacionario en que los ácidos grasos producidos son arrastrados con la misma velocidad con que se forman.

En lo referente a la segunda parte, la obtención de los concentrados vitamínicos se realiza corrientemente saponificando el aceite y extrayendo la fracción insaponificable; en la actualidad tanto la obtención de concentrados de antioxidantes como de vitaminas se lleva a cabo por extracción con disolventes utilizando gran número de estos y en condiciones muy distintas.

La separación de los aceites en componentes de distintas

propiedades se logra tambien por extracción con disolventes,utilizándose en muchos casos disolventes mixtos. •

Del resumen anterior puede observarse que el método que reúne las mejores características, ya que mediante él puede conseguirse cualquier finalidad de las antes expuestas, es el tratamiento con disolventes.

En el presente trabajo se estudia el tratamiento con disolventes de algunos aceites de pescado, habiendose usado de estos, aceite de hígado de bacalao y aceite de hígado de merluza. Dentro de los métodos de refino se ha estudiado el problema principal de la eliminación de los ácidos grasos libres. A fin de poder aplicar los cálculos desarrollados para la extracción con disolventes, se han hallado los diagramas ternarios de equilibrio correspondientes a los sistemas ácidos grasos totales-aceite neutro-disolvente. Se han utilizado como disolventes los alcoholes metílico y etílico absolutos y alcohol atílico de 93,12; otros alcoholes superiores usados no han dado resultados satisfactorios ya que son miscibles en todas proporciones con las mezclas de aceite neutro y ácidos grasos. Con el fin de hallar las mejores condiciones de tratamiento, estos diagramas han sido obtenidos a distintas temperaturas.

Para estudiar científicamente la obtención de concentrados vitamínicos por extracción con disolventes, se han hallado tambien los diagramas de equilibrio correspondientes a los sistemas insaponificable-aceite neutro-disolvente para los aceites citados anteriormente y los alcoholes metílico y etílico a temperaturas ordinarias.

Tanto para unos como para otros se han probado aquellas correlaciones capaces de expresar la distribución de equilibrio en función de solamente algunos datos experimentales, aplicandolas a las rectas de reparto y a la isoterma de saturación y se han construido aquellos diagramas auxiliares que permiten comprender mejor las

ventajas de un disolvente o de una determinada temperatura sobre el resto.

Después de una cuidadosa elección de disolvente y de una comparación entre los distintos sistemas de extracción, se han efectuado experiencias en una columna de extracción de laboratorio en la que se ha estudiado la desacidificación del aceite de hígado de merluza. Para ello se ha hecho una aplicación general de la teoría de extracción con disolventes dedicando atención preferente a la de las torres de extracción, habiéndose demostrado que pueden usarse ecuaciones que se consideraban exclusivas de las mezclas diluidas; al mismo tiempo se han aplicado distintos métodos de cálculo para una resolución más completa del problema general de la extracción. Se da, finalmente, una teoría completa de la extracción con reflujo habiéndose llegado a un nuevo método de cálculo para el conocimiento de todas las magnitudes que en ella intervienen, haciendo-se la aplicación correspondiente a uno de los sistemas estudiados.



PRIMERA PARTE

SISTEMAS ACIDOS GRASOS-ACEITE NEUTRO-DISOLVENTE.

## GENERALIDADES ACERCA DE LA EXTRACCION CON DISOLVENTES.

Durante los últimos años, la aplicación industrial de los procesos de extracción se ha desarrollado considerablemente, sobre todo en el caso de la extracción líquido-líquido, a causa de los buenos resultados que con ella se consiguen y de la sencillez de los aparatos necesarios. En la diversidad de procesos en que interviene, el número de disolventes que se usa es muy grande. Corrientemente se usa un sólo disolvente, aunque en ocasiones se usen dos, que son completa o parcialmente miscibles entre sí. Aquellos procesos en que se usa un sólo disolvente son refinadores o extractivos, esto es, que su principal objetivo es eliminar una impureza o separar un componente útil del resto de la masa de líquido. Los procesos que utilizan dos disolventes persiguen comúnmente la separación de una mezcla de sustancias en sus componentes individuales.

Los procesos a que se ha aplicado este método de Ingeniería química abarcan todos los campos de la Química. Así, se ha aplicado a la refinación de productos del petróleo para la eliminación de asfaltos y ceras, al tratamiento de aceites lubricantes, a la deshidratación de ácido acético, a la recuperación y purificación de butadieno, a la concentración, purificación y recuperación de penicilina, a la obtención de peróxido de hidrógeno por tratamiento con agua oxenta de hierro de la disolución de aquel en 2-étylantraquinona, a la purificación de sosa caustica por medio de amoníaco líquido que elimina todo el contenido en clorato y reduce el de cloruro a menos del 0,2% y a otros muchos procesos igualmente importantes.

En el campo de las grasas y aceites, se ha hecho mundialmente famoso el proceso Solexol, debido a Hixson y Bockelmann (1), en que se eliminan los ácidos grasos libres del aceite de algodón por medio de propano líquido. La selectividad preferente del furfurool

por los compuestos no saturados ha sido aprovechada para separar los aceites en fracciones de muy distinto índice de iodo (2). Buxton ha descrito la separación de constituyentes de aceites animales y vegetales, así como la preparación de concentrados de antioxidantes (3). El número de patentes que tratan de distintas separaciones es muy grande y no puede ser mencionado íntegramente aquí.

Modernamente se ha hecho mucho uso de la cristalización extractiva, es decir, operar en condiciones de temperatura tales que se separe uno de los componentes. Así se ha logrado la eliminación de ceras en los aceites lubricantes y la separación de ácidos grasos tales como oleico y esteárico. Hilditch y colaboradores (4) han logrado la separación de mezclas de ácidos grasos y aún de componentes individuales usando acetona y productos ligeros de petróleo a temperaturas por bajo de 0°C y actualmente es un método de trabajo en las investigaciones de estructura de los glicéridos la cristalización en disolventes a bajas temperaturas. La preparación de aceites secantes a partir de semisecantes por este procedimiento ha sido lograda por Freeman (5) empleando alcohol isopropílico y acetona acuosa al 97%.

El uso de disolventes mixtos ha sido también grande. Smith y Funk (6) han empleado mezclas de glicoles y metanol para separar los compuestos aromáticos de mezclas de hidrocarburos y Smith y Braun (7) para la purificación de butadieno. El proceso Duo-Sol que parece ser el mejor para la separación de los compuestos nafténicos y parafínicos, utiliza una mezcla de ácidos y bases de alquitrán de carbón, que arrastra los componentes nafténicos, y de propano, que separa los parafínicos (8).

Cuando se usan dos disolventes, la determinación de los datos de equilibrio, suponiendo que la mezcla a separar conste de dos componentes, requiere el conocimiento de un sistema de cuatro componentes, cuya representación debe hacerse en un tetraedro re-

gular o, lo que es equivalente, en una proyección que permita hacer más fácilmente los cálculos. Esto tiene algunas complicaciones, por lo cual la mayoría de los trabajos son de tipo empírico; los sistemas conocidos de cuatro componentes son pocos. Una aplicación al tratamiento de aceite de oliva ha sido hecha por Martínez Moreno y Crespí (9).

Tanto la cristalización extractiva como la extracción por medio de un solo disolvente requieren la determinación del diagrama de equilibrio que, en este caso, tiene solo tres componentes. Su obtención es más fácil y los cálculos pueden realizarse más sencilla y rápidamente que en el de cuatro. Dado que los problemas a resolver en este trabajo presentan las características ya citadas que aconsejan el uso de un solo disolvente, es conveniente hacer notar que un resumen de las propiedades de los diagramas triangulares viene dado en la sección "Extracción" del "Chemical Engineers' Handbook", Ed. 1941, pág. 1213 y siguientes y que en castellano deben consultarse los artículos de Ríos y Martínez Moreno (10) en que aparecen los correspondientes términos traducidos a nuestro idioma.

Ya que se tiene un sistema de tres componentes y dos fases la aplicación de la regla de las fases dice que el sistema tiene tres grados de libertad, es decir, que si se suponen fijas la presión y la temperatura, debe fijarse además, para conocer todas las magnitudes que intervienen en el proceso, una de las concentraciones. Esto significa que conocida una de estas, automáticamente se conocen las demás, lo que implica una relación entre ellas que será la ley de distribución.

La ecuación de Nernst (11) para el reparto de un componente entre dos líquidos, es el primer paso para el hallazgo de una ecuación general. Puede expresarse por

$$\frac{c}{c'} = k$$

en que  $c$  y  $c'$  son las concentraciones en ambas fases y  $k$  el llama-

do coeficiente de distribución. Por tanto se establece que la relación de concentraciones no depende más que de la solubilidad de la substancia en ambos disolventes y de la temperatura. Los límites de validez de esta ecuación son muy estrechos y no puede considerarse mas que como un caso ideal. Cuando se llega a saber que la substancia está asociada en una o en ambas fases, conforme a la ley de acción de masas, se rectifica la fórmula anterior haciendo intervenir los exponentes que indiquen el grado de esta asociación. Como ejemplo de esto pueden verse los cálculos de Hendrixson (12) para la distribución de ácido benzoico entre agua y benceno.

Ante el fallo de esta relación para la mayoría de los sistemas, se trató de generalizarla, para lo cual se elevó cada una de las concentraciones a un exponente queriendo indicar el desconocimiento del género de asociación en que se encontraba el soluto en cada fase. Es decir, se tenía

$$\frac{c^a}{c'^b} = k' \quad \text{o bien} \quad \frac{c}{c'^s} = K$$

resumiendo en uno los dos exponentes. Esta ecuación fué sugerida por Bancroft y aplicada posteriormente por Hand (13) con éxito a varios sistemas. Si se toman logaritmos en esta fórmula

$$\lg c = s \lg c' + \lg K$$

lo que indica que poniendo  $\lg c$  en ordenadas y  $\lg c'$  en abscisas, la representación gráfica es una recta. Aunque los sistemas cumplen esta ecuación mejor que la primitiva de Nernst, tampoco tiene validez general. Campbell (14) ha encontrado que se cumple para bastantes sistemas. Una ecuación análoga ha obtenido Almquist (15) basandose en la ley de acción de masas, considerando el agua como uno de los disolventes.

En la publicación citada, Hand llega a otra fórmula sugerida tambien por Bancroft para la distribución de equilibrio que, aunque empírica, proporciona buenos resultados. Llamando  $x_A$  e  $y_A$  a

las composiciones del soluto en las dos fases en equilibrio y  $x_G$  e  $y_M$  a las de los componentes en mayor proporción en cada una, la ecuación viene expresada por

$$\frac{x_A}{x_G} = K \left( \frac{y_A}{y_M} \right)^n$$

En coordenadas logarítmicas, la ecuación anterior representa una recta. Esta relación ha sido confirmada posteriormente por diversos investigadores. Así lo hace, por ejemplo, Treybal (16) al tratar de la predicción de datos de solubilidad a partir de las presiones de vapor y Bancroft y Hubbard (17) al enunciar un método muy original de determinar los puntos de la isoterma.

Ya que ninguna de las ecuaciones antes expuestas tiene valor general, se ha acudido a la representación gráfica. De ella, los diagramas más usados son el triangular y el rectangular en que se expresa la concentración en ambas fases del componente que se distribuye. En el primero la distribución se indica por medio de las rectas de reparto.

El primer intento para conseguir una relación entre las rectas de reparto se debe a Hand (13), el cual propuso alterar convenientemente las unidades de dibujo en el sistema triangular para que las rectas de reparto fueran paralelas a la base.

Otros métodos, puramente gráficos, son los descritos en las International Critical Tables, Vol. III, 1ª ed. pág 398 y en "Absorption and Extraction", T.K. Sherwood, 1ª ed. pág. 243 y que se basan en trazar paralelas a los lados del triángulo por los extremos de las rectas de reparto, determinar sus intersecciones y unir los puntos así obtenidos.

Brancher, Hunter y Nash (18) describieron un método gráfico, que comprobaron se cumplía para un gran número de sistemas, que se basa en el trazado a partir de datos experimentales de una recta y una curva, ésta por bajo de aquella, en un diagrama rectangular

provisto de dos escalas en las ordenadas. Se parte del valor de un extremo de una recta de reparto y se traza una horizontal hasta encontrar la curva citada, desde este punto una vertical hasta encontrar la recta y desde aquí otra horizontal, cuya intersección con la segunda escala de ordenadas da la concentración del extremo opuesto de la recta de reparto.

De los valores dados por estos investigadores, Backman (19) dedujo que podían ser representados por la ecuación

$$x_G y_M = a x_G + b y_M \quad \text{o bien} \quad x_G = a \frac{x_G}{y_M} + b$$

en que  $x_G$  y  $y_M$  son, respectivamente, las composiciones en peso de los componentes G y M en las fases ricas en G y M. En esta ecuación, como puede comprobarse, no interviene la concentración del componente que se distribuye; además, es preciso tener en cuenta que, siendo  $x_G$  y  $y_M$  números próximos a la unidad, su cociente varía relativamente poco, aún de unos sistemas a otros. Puede considerarse, pues, a la ecuación anterior como un artificio ingenioso para la correlación de las rectas de reparto.

En los sistemas mejor determinados, las rectas de reparto parecen estar originadas por un foco situado en la prolongación de la base del triángulo. Esto fué hecho notar por Tarasenkoy y Paulsen (20) e indujo al primero a enunciar una relación de distribución del tipo siguiente (21):

$$\frac{x}{y} = \frac{g_1 - k}{g_2 - k}$$

en que  $g_1$  y  $g_2$  son las distancias, medidas en composiciones de G desde el vértice correspondiente a G hasta las proyecciones de x e y, respectivamente, sobre la base del triángulo y k viene definido por

$$k = \frac{y g_1 - x g_2}{y - x}$$

siendo  $x$  e  $y$  las composiciones del componente que se distribuye en ambas fases.

Ya que la revista citada no es corriente en nuestras bibliotecas, se cree conveniente explicar la forma en que puede llegarse a estas fórmulas. Para ello basta establecer la semejanza entre los triángulos PBA y PB'A' (vease figura 1) con lo que se obtiene:

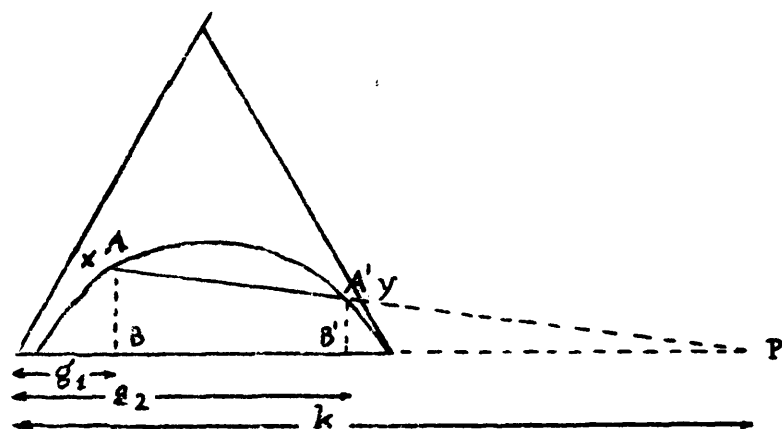


Figura 1.

$$\frac{\overline{AB}}{\overline{A'B'}} = \frac{\overline{BP}}{\overline{B'P}}$$

y poniendo las composiciones correspondientes

$$\frac{x}{y} = \frac{k - g_1}{k - g_2} = \frac{g_1 - k}{g_2 - k}$$

De aquí puede hallarse inmediatamente

$$k = \frac{y g_1 - x g_2}{y - x}$$

Cuando el foco se encuentra al otro lado del triángulo, un procedimiento análogo conduce a (vease figura 2)

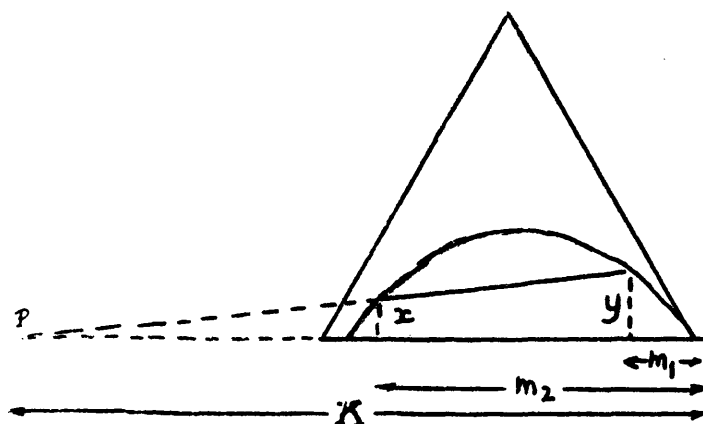


Figura 2.

$$\frac{x}{y} = \frac{m_2 - K}{m_1 - K}$$

siendo

$$K = \frac{m_2 y - m_1 x}{y - x}$$

Si esta ecuación se cumple, el punto crítico se halla inmediatamente trazando una tangente desde el punto P a la isoterma.

En muchos sistemas las rectas de reparto no parecen cumplir esta condición y sí, en cambio, la de ser tangenciales a una curva



como fué demostrado por Saal y Van Dyck (22).

En los sistemas en que hay dos pares de componentes no miscibles, parece comprobarse una ley del tipo siguiente:

$$y = \frac{a x}{1 + b x}$$

en que a y b son constantes. Así ocurre en los sistemas metilciclohexano-anilina-heptano normal (23) y anilina-tolueno-agua (24). En este último sistema, los autores dan asimismo una ecuación de distribución del tipo de la de Nernst generalizada

$$y = m x^n$$

Para la isoterma de saturación, el número de ecuaciones dadas ha sido mucho menor y ninguna de ellas se cumple, ni siquiera aproximadamente en cuanto se aplica a sistema distinto de aquel en que se halló. La primera de ellas se debe a Lincoln (25) y fué sugerida por Bancroft (26) al tratar de aplicar la ley de acción de masas a distintos equilibrios. Esta ecuación, siguiendo la nomenclatura adoptada, puede expresarse por

$$x_G x_M^n = k \quad , \text{ la cual en coordenadas logarítmicas es una recta.}$$

La aplicación práctica de esta ley fué hecha por el mismo Lincoln (27) en el sistema ácido acético-agua-benceno, usando el artificio de dividir el intervalo total en dos trozos, con lo cual se obtenían dos ecuaciones distintas que presentaban la particularidad de que los exponentes eran válidos desde 25°C hasta 35°C. Lincoln (25) hizo uso también de otra ecuación empírica para el cálculo de los puntos de la isoterma del sistema Alcohol-agua-benceno.

Dicha ecuación se expresa por

$$\frac{x_A}{x_G} = K \left( \frac{x_A}{x_M} \right)^m \quad \text{o por} \quad \frac{y_A}{y_G} = \left( \frac{y_A}{y_M} \right)^m K$$

según el punto corresponda a uno u otro lado del punto crítico. Si se toman logaritmos en ambas ecuaciones puede observarse que, expresando convenientemente unos datos en función de otros, la represen-

tación gráfica conduce a una recta en coordenadas logarítmicas. Esta ecuación ha sido confirmada recientemente por Bancroft y Hubard (17).

## ELIMINACION DE ACIDOS GRASOS LIBRES POR

### EXTRACCION CON DISOLVENTES.

=====

Tanto las grasas como los ácidos grasos son miscibles en grandes proporciones con un elevado número de disolventes entre los que se encuentran hidrocarburos, esteres, cetonas, etc. La miscibilidad incompleta de una grasa con un disolvente es, por tanto, la excepción. Así fué demostrado por Bills (28) en su investigación acerca de la solubilidad de los aceites de coco, de hígado de bacalao, de linaza y de oliva así como de la grasa de manteca; de los 250 disolventes que probó, solamente 28 ( el 11,2%) resultaron no ser completamente miscibles con las grasas citadas a temperatura ordinaria usando las mismas proporciones en volúmenes. Cuando la temperatura disminuye, la solubilidad también lo hace y a temperaturas muy bajas, del orden de  $-70^{\circ}\text{C}$ , todas las grasas son muy poco solubles; los ácidos grasos son siempre mucho más solubles y, aún a esas temperaturas, los ácidos grasos más insaturados siguen siéndolo.

La propiedad de los alcoholes de bajo peso molecular de disolver los ácidos grasos es conocida desde hace mucho tiempo. Las patentes de Schlink (29) y Bollman (30) cubren ya en 1918 el empleo de alcohol etílico de 90% a 100% como medio desacidificante y desde entonces han sido publicados numerosos trabajos y registradas muchas patentes acerca de su empleo; de los primeros merece destacarse el de Rius y Martínez Moreno (10) que hacen aplicación a la desacidificación del aceite de oliva de los alcoholes etílico y metílico.

Otros disolventes usados con este mismo objeto no han dado

tan buenos resultados. También se ha intentado esterificar los ácidos grasos por diversos métodos, pero ninguno de ellos, aún los más recientes, parece ser que han conseguido éxito.

En la actualidad, cuando se desea privar a los aceites de pescado parcial o totalmente de su acidez, se les trata por el método alcalino de refino. Si su acidez inicial es baja y se cuida de mantener las condiciones óptimas de concentración del líquido alcalino, temperatura y agitación, el método da buenos resultados. No ocurre lo mismo cuando la acidez es alta; entonces y aún manteniendo las mayores precauciones, las pérdidas en aceite neutro son muy elevadas, además de que la formación de emulsiones difícilmente rompibles dificulta enormemente el proceso.

Las ventajas de un tratamiento fácil, seguro y rápido de desacidificación de los aceites de pescado son, por tanto, inmediatas. La eliminación de la acidez libre debe hacerse previamente a determinadas operaciones, tal como la hidrogenación con determinados catalizadores, la polimerización, etc. El empleo de algunos aceites de pescado está impedido solamente por su elevada acidez. Todo esto, junto con la gran diferencia de precio entre los aceites neutros o de baja acidez y los muy ácidos, indica la necesidad de lograr la desacidificación por un método barato y de pocas complicaciones de equipo.

## C A P I T U L O 2.

=====

### DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS.

En los ejemplos citados anteriormente al tratar de las generalidades de la extracción con disolventes, puede observarse que en algunos no se ha operado con componentes puros, sino que se ha considerado como tales a mezclas complejas de compuestos, generalmente análogos. De manera semejante, en el presente trabajo, no es posible operar con componentes puros; los ácidos grasos libres corrientemente tienen una composición similar a la de los ácidos grasos totales que forman la grasa, esto es, una mezcla de clases bien distintas de ácidos. Tampoco es posible considerar como componente puro al aceite neutro ya que se trata de una mezcla compleja de glicéridos.

Sin embargo, y a fin de poder aplicar los métodos de extracción a la separación de los ácidos grasos libres, se considerarán como componentes puros los ácidos grasos totales y los aceites neutros. Por consiguiente, para cada clase de aceite el diagrama variará según sus propiedades particulares y para cada problema particular será preciso determinarlo prácticamente. Ya que los ácidos grasos son miscibles en todas proporciones con el aceite y con el disolvente que se use, bien sea metanol o etanol, el sistema tendrá solamente un par de componentes no miscibles.

A continuación se describe el método de obtención de los diagramas ternarios en que los componentes son ácidos grasos, aceite neutro y disolvente. Estos diagramas son los siguientes:

#### ACEITE DE HIGADO DE BACALAO.

Acidos grasos-Aceite neutro-Metanol a 20°C.

id id id a 25°C.

id id id a 30°C.

Acidos grasos-Aceite neutro-Etanol absoluto a 25°C.

id id -Alcohol etílico de 93,1° a 25°C.

#### ACEITE DE HIGADO DE MERLUZA.

Acidos grasos-Aceite neutro-Metanol a 25°C.

id id -Etanol a 25°C.

Para ello se considerarán las siguientes partes:

- a).-Productos empleados.
- b).-Determinación de la isoterma de saturación.
- c).-Determinación de las rectas de reparto.
- d).-Errores.

#### PRODUCTOS EMPLEADOS.

---

Aceite de hígado de bacalao.-Fue suministrado por la casa J. Ruiz de Velasco de Bilbao y sus características analíticas son las siguientes: Densidad a 24°C 0,9201 gr/cm<sup>3</sup>. Índice de saponificación 181,2. Índice de iodo 161,3. Índice de acidez 1,39. Contenido en insaponificable 1,05%. Humedad 0,2%.

Aceite de hígado de merluza.-Procede de un envío de D. Jaime Cercós de Cádiz. Sus constantes analíticas son: Densidad a 24°C 0,9150, gr/cm<sup>3</sup>. Índice de saponificación 183,9. Índice de iodo 168,0. Índice de acidez 29,1. Contenido en insaponificable 16,8%. Humedad 0,64%.

Acidos grasos totales.-La obtención de los ácidos grasos totales se hizo saponificando el aceite con potasa caustica que se disolvía primero en una pequeña cantidad de agua y a la que se agregaba despues alcohol etílico; el calentamiento se hacía a baño maría hasta que se formaba una fase. Como prueba de que la saponificación era completa se sacaban muestras y se diluían con agua; si se producía turbidez se continuaba la calefacción durante algún tiempo. Esta prueba tiene el inconveniente de que cuando el aceite tiene un gran contenido en insaponificable, al diluir, se

produce turbidez aunque la grasa esté totalmente saponificada. En tales caso debe recurrirse a la determinación del peso molecular medio de los ácidos grasos y ver si está de acuerdo con la composición.

Una vez completada la saponificación se evaporaba el alcohol calentando la mezcla en una cápsula y al final se diluía con agua saturada de cloruro sódico y se agregaba ácido sulfúrico medianamente concentrado. Los ácidos grasos así obtenidos se reúnen en la superficie y entonces se traslada la mezcla a una ampolla de decantación y se deja enfriar. Una vez que la mezcla está a la temperatura ambiente, se la trata con éter etílico varias veces hasta agotar los ácidos grasos y se lavan después los extractos etéreos con solución saturada de cloruro sódico hasta que no se coloree de rojo el papel azul de tornasol. El tratamiento con la solución saturada de cloruro sódico en vez de con agua es aconsejable siempre que no se conozca la composición de los ácidos grasos, ya que así se evita la pérdida de los ácidos grasos inferiores solubles en agua.

Los extractos etéreos, privados de ácido sulfúrico, se agitan con sulfato sódico anhidro para eliminar el agua; se filtran para separar el sulfato sódico que pudieran arrastrar y se destila el éter a baño maría, haciendo el vacío al final para asegurar su total eliminación, quedando como residuo los ácidos grasos totales.

Determinado el peso molecular medio por valoración con KOH N/10 resultó ser de 308 para el aceite de hígado de bacalao y de 322 para el de hígado de merluza, debiéndose la diferencia al distinto contenido en insaponificable,

Metanol.—Procedía de Unquinesa y fué además rectificado, recogiendo la fracción que pasaba en un intervalo de  $0,5^{\circ}$  sobre el punto de ebullición, calculado teniendo en cuenta la corrección de presión. Comprobada su densidad por el método del picnómetro dió

valores de acuerdo con los de las tablas.

Etanol.-Se obtuvo a partir de alcohol de 96° en una columna de rectificación, para lo cual previamente se adicionó benceno a fin de eliminar totalmente el agua y se recogió la fracción que destilaba al punto de ebullición correspondiente a la presión barométrica. La determinación de la densidad comprobó la pureza.

Alcohol etílico de 93,1°.-Se preparó a partir del etanol antes citado por adición de agua destilada y se comprobó su graduación por determinación de la densidad con el picnómetro y la balanza de Mohr-Wesphal.

Alcohol butílico normal.-El frasco en que estaba contenido no indicaba procedencia. Se destiló y se recogió la fracción que pasaba en un intervalo de 0,5° del punto de ebullición correspondiente a la presión.

A causa de la elevada acidez del aceite de hígado de merluza original, no podía ser usado como base para la obtención de mezclas grasas de bajo contenido en ácidos grasos libres, lo cual determinó el tener que obtener un aceite con una acidez mucho más baja. Esto se logró agitando el aceite con metanol varias veces hasta obtener un producto que tenía solamente un índice de acidez 1,2 el cual fué usado como componente puro.

#### DETERMINACION DE LA ISOTERMA DE SATURACION.

La isoterma de saturación fué determinada preparando mezclas de dos componentes y agregando el tercero hasta que, ~~usual~~ <sup>usual</sup>mente, se comprobaba la aparición de dos fases. A diferencia de otros sistemas en que es posible partir de cualquier mezcla y agregar cualquier componente o mezcla de ellos, en este caso, no existía libertad para la elección ya que los ácidos grasos presentaban tal viscosidad que hubiera sido preciso acudir a pesadas para determinar la cantidad de ellos que se agregaba, lo cual conduce a erro-

res en la determinación del punto de turbidez o de niebla que servía como indicador.

Así pues, se prepararon mezclas conocidas de aceite y de ácidos grasos de una parte y de disolvente y de ácidos grasos de otra y se añadió disolvente y aceite neutro, respectivamente, a una y otra serie hasta alcanzar el punto de turbidez, llamado así porque marca el paso de una sola fase (transparencia) a dos (turbidez). Las mezclas iniciales fueron colocadas en tubos de ensayo y sus proporciones, previamente calculadas, se lograron por pesada. Con el fin de lograr la perfecta homogeneización en las mezclas de ácidos grasos y aceite, se las calentaba hasta que su viscosidad disminuyera mucho y se agitaba varias veces; en el caso del disolvente y los ácidos grasos esto no era necesario. La adición del tercer componente se hacía por medio de una microbureta de la que con anterioridad se había hallado el peso de las unidades de volumen en ella contenidas, con el fin de eliminar el error producido por la discrepancia entre el volumen verdadero y sus indicaciones.

Se operó en un termostato construido por la casa M. Belenguer provisto de relé electrónico, que permite mantener la temperatura constante en un intervalo de  $0,02^{\circ}\text{C}$  y durante las determinaciones se mantenía el tubo de ensayo sumergido en el agua. La temperatura fue determinada con un termómetro graduado en centésimas de  $^{\circ}\text{C}$ . Antes de comenzar se mantenía las mezclas en el termostato durante 1 a 2 horas para lograr la igualación de temperaturas.

Las mezclas de bajo contenido en ácidos grasos daban puntos de turbidez muy fáciles de apreciar ya que la recta seguida por las composiciones en el diagrama triangular es casi normal a la isoterma; no ocurre así en la zona superior del diagrama, pero dado que allí coinciden los puntos determinados a partir de las dos series de tubos, se tiene en ello una confirmación.

El método tiene la ventaja sobre el de partir de mezclas



de aceite neutro y disolvente y agregar ácidos grasos, de dar bien definidos los puntos del diagrama que más interesan que son los laterales ya que los centrales intervienen solamente desde un punto de vista de conocimiento completo del diagrama. En cuanto a la mejor o peor determinación del punto de turbidez partiendo de una fase o de dos, es cuestión que en la bibliografía aparece en disputa y por ello puede admitirse que se obtienen buenos resultados de ambas maneras.

#### DETERMINACION DE RECTAS DE REPARTO.

Para su determinación es preciso poner en contacto mezclas de distinta composición, de los tres componentes. Ya que debe alcanzarse el equilibrio, el contacto tiene que ser lo más íntimo posible, lo cual se consigue con una agitación adecuada.

Las mezclas iniciales se preparaban poniendo en una ampolla de decantación las cantidades convenientes de cada componente determinadas por pesada. Con el fin de que la toma posterior de muestras se hiciera más fácilmente, se cortó el tubo de salida de las ampollas dejándolo reducido a 1 cm aproximadamente y para evitar que se mojara interiormente se le colocó un pequeño tapón de corcho.

La mezcla era agitada fuertemente y se la colocaba en el termostato antes citado, agitando a intervalos regulares durante la primera hora y dejando luego que se esciendiera en dos fases. La toma de muestras se hacía dejando salir por la parte inferior la fase pesada y para evitar pérdidas de disolvente se colocaba las muestras en matraces previamente pesados y con tapón, con lo cual bastaba cerrarlos y pesarlos para así tener el peso de las muestras y poderlas analizar a continuación. Ya que la superficie de separación entre las dos fases no es muy clara, debido a que en ella se agrupan las emulsiones que se forman, debe despreciarse parte de

ambas hasta dejar la superior totalmente límpida. Entonces, como en las operaciones anteriores se hubiera enfriado algo el recipiente y el contenido, se tapaba el tubo de salida para no ensuciar el agua del termostato y se volvía a colocar en él. Al cabo de algún tiempo se destapaba y se tomaban las muestras necesarias.

Si se conoce la isoterma de saturación previamente, basta determinar en cada fase uno de los componentes para situar así el punto representativo. El método es inequívoco cuando se conoce la isoterma con gran exactitud y cuando la curva es aproximadamente perpendicular a la dirección en que la composición del componente que se determina aumenta o disminuye. Pero, con objeto de lograr una confirmación de los datos obtenidos al hallar la curva binodal, deben determinarse dos de los componentes. En los casos que comprende este trabajo, los componentes son los ácidos grasos libres y el disolvente, ya que el aceite neutro no puede ser determinado directamente.

Los ácidos grasos libres han sido determinados corrientemente por valoración con KOH acuosa N/10 y fenolftaleína como indicador, agregando previamente a la muestra alcohol etílico neutralizado, para evitar en lo posible la hidrólisis de los jabones formados. Se ha considerado como punto final de la valoración aquel en que la coloración rosa de la fenolftaleína se mantiene durante 30 segundos o más. Las normas italianas sobre análisis de grasas y aceites recomiendan el uso del azul alcalino 6B (sal sódica del ácido trifenil-p-roanilinmonosulfónico) que tiene la ventaja de presentar un color mucho más fácil de advertir, ya que la solubilidad de los ácidos grasos y de parte de la grasa comunican al líquido una coloración intensa. En las rectas de reparto correspondientes a la parte superior del diagrama esta dificultad se acentúa mucho, por lo cual fué preciso acudir al método potenciométrico. Se utilizó

un aparato Jonometer Ph, de la casa F. & M. Lautenschläger, Munich y las medidas eran solo comparativas puesto que únicamente interesaba apreciar el cambio brusco debido al exceso de potasa. La valoración se hacía en iguales condiciones que la anterior agregándose también fenolftaleína. Las curvas obtenidas pueden verse en la figura 3. En todas ellas se ha señalado el punto en que la coloración producida por la fenolftaleína era claramente visible. El método no aporta mayor exactitud que la valoración con indicador, aparte de los inconvenientes del montaje y del tiempo invertido, por lo cual debe ser usado únicamente cuando la coloración del líquido sea tan fuerte que impida observar el viraje del indicador.

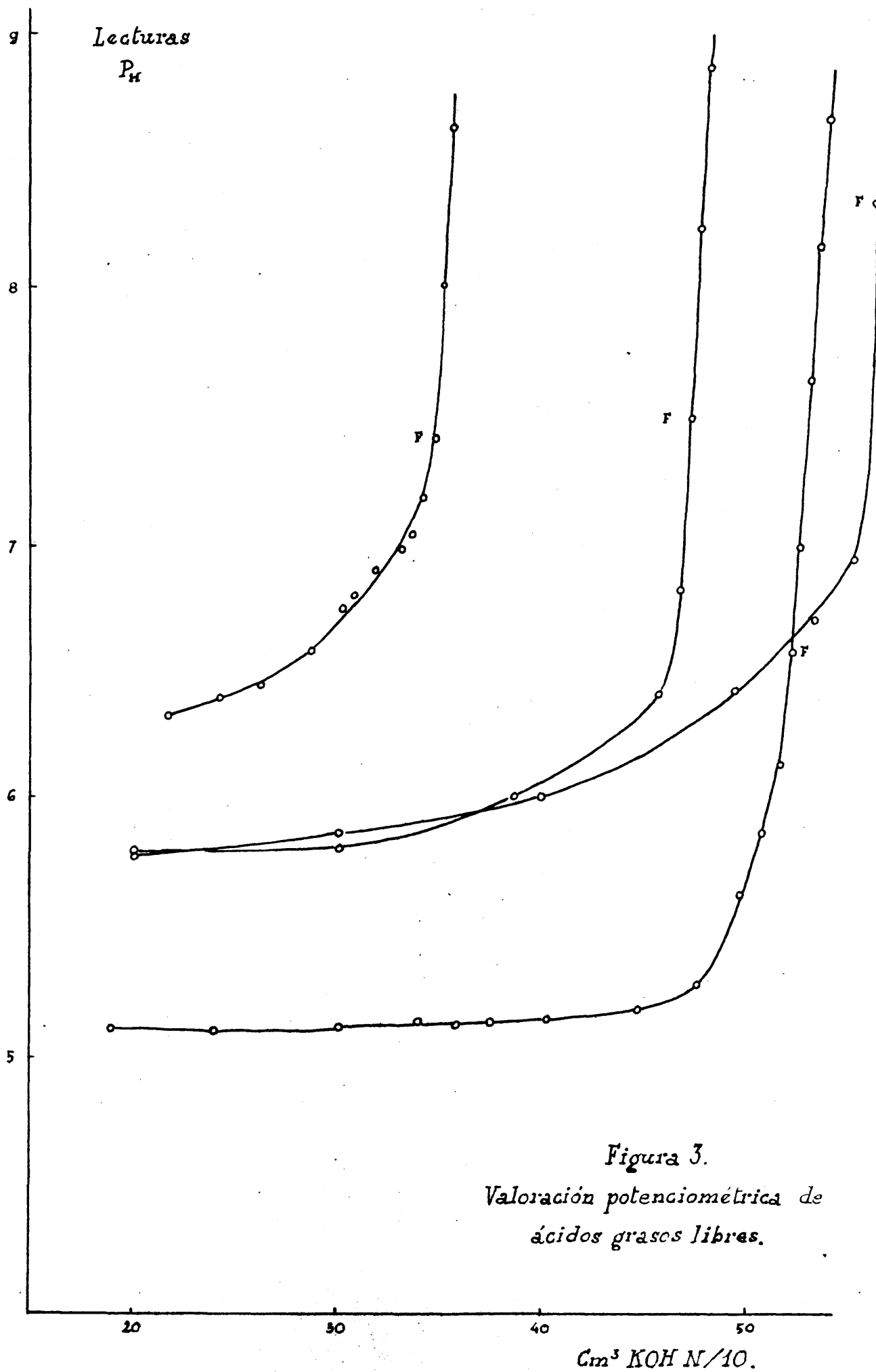
El disolvente ha sido determinado siempre por evaporación en la estufa, la cual se graduó de modo que la temperatura no pasara de los 100°C. Este método, a pesar del peligro de una esterificación durante el calentamiento, ofrece resultados más seguros que la determinación de los alcoholes por otros procedimientos.

### ERRORES.

#### CAUSAS DE ERROR.-

Los factores posibles de error pertenecen a dos clases: los inherentes al método y los ocasionados por la medida. Los primeros originan errores no determinables, mientras que los segundos sí. Tanto unos como otros se ha procurado que ejerzan una influencia mínima. Entre las causas de error intrínsecas con el método están las siguientes: pureza de los componentes, cambios de temperatura y evaporación del disolvente.

Pureza de los componentes.-La obtención de los ácidos grasos totales por el método descrito los proporciona en un elevado grado de pureza; su conservación se ha hecho en frasco de tapón esmerilado para prevenir cualquier clase de contaminación y su empleo



ha sido breve, una semana cuando más, con objeto de asegurar su perfecto estado y su uniformidad de composición, evitando su alteración por enranciamiento y otras causas.

Los aceites usados fueron privados de impurezas y de humedad disolviendolos en éter etílico, agitando con cantidades adecuadas de sulfato sódico anhidro, filtrando y evaporando el disolvente en baño maría. Las últimas porciones fueron eliminadas destilando a vacío durante algún tiempo.

La pureza de los disolventes está descrita al tratar de los productos empleados.

Cambio de temperatura.-La temperatura ejerce un papel primordial. Una variación de temperatura origina cambios tanto en la isoterma como en las rectas de reparto. Esto se ve muy claramente en la obtención de los puntos de la isoterma; cuando se ha llegado al punto de niebla, basta sacar el tubo de ensayo del termostato para que, si la temperatura ambiente es inferior a la del agua, del recipiente, se pase bruscamente de una ligera turbidez a una opacidad franca. En las determinaciones, para obviar este inconveniente, se ha hecho que los tubos estén constantemente dentro del termostato y no se comenzaba la operación hasta que no se tenía la seguridad de que se había alcanzado la igualación de temperaturas.

Evaporación del disolvente.-En la obtención de los puntos de la isoterma, es preciso operar con los tubos de ensayo cerrados el mayor tiempo posible para prevenir la evaporación del disolvente que falsearía los resultados. Por idéntica causa, la toma de muestras para la determinación de las rectas de reparto debe hacerse rápidamente.

#### ERRORES DE MEDIDA.

Los errores experimentales han sido reducidos a los corrientes de lectura y de pesada. Para eliminar totalmente los errores producidos por la diferente naturaleza del líquido con que se ha hecho

la graduación y el empleado, así como los debidos a la diferencia de temperaturas de graduación y uso, se han determinado los pesos de la unidad de volúmen indicada por las microburetas empleadas, utilizando estos valores en vez de los correspondientes pesos específicos para el cálculo de los pesos totales empleados.

Para dar idea del error con que viene afectada la medida, se ha aplicado el cálculo de errores a la obtención de un punto de la isoterma. A una mezcla de 5,2037 gr de ácidos grasos y 6,50 cm<sup>3</sup> de metanol ha sido preciso agregar 7,55 cm<sup>3</sup> de aceite de hígado de bacalao con una acidez del 0,6%. Los pesos específicos determinados como antes se dijo son :  $\gamma_M = 0,794$  y  $\gamma_A = 0,910$  gr/cm<sup>3</sup>. Teniendo en cuenta la acidez inicial del aceite se calcula el peso de ácidos grasos en él contenidos, así como el de aceite neutro. Las cantidades totales de componentes son:

Acidos grasos	5,24 gr
Aceite neutro	6,83 gr
Metanol	5,16 gr

y como los errores respectivos son 0,01 gr, el error absoluto total es 0,03 gr y el relativo 0,0017. Por tanto, de las cantidades anteriores se pueden hallar los porcentajes o sea, por ejemplo, para los ácidos grasos resulta ser 30,4% que viene afectado de un error relativo 0,0037 y de un absoluto 0,11. Es decir, que los resultados no pueden venir expresados con más de una cifra decimal.

# C A P I T U L O 3. =====

## DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

Se dan a continuación los valores hallados para los distintos sistemas estudiados, tanto para la isoterma de saturación como para las rectas de reparto.

### Aceite de hígado de bacalao.

Tomando como base este aceite se han determinado a distintas temperaturas los diagramas en que el disolvente es metanol, así como otros en que el disolvente es etanol absoluto y alcohol etílico de 93,12.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol(20°C).

Isoterma de saturación.

Composiciones en tantos por cien.

Puntos	Ácidos grasos	Aceite neutro	Metanol
1	10,0	0,5	89,5
2	19,8	1,7	78,5
3	28,0	4,6	67,4
4	34,2	14,8	50,9
5	36,3	36,5	27,2
6	33,1	49,6	17,3
7	26,9	62,2	10,9
8	10,2	87,7	2,2

Rectas de reparto.

Composiciones en tantos por cien.

Rectas	Fase aceitosa			Fase alcohólica		
	Ácidos	Aceite	Metanol	Ácidos	Aceite	Metanol
1	3,4	95,1	1,5	2,5	0,1	97,4
2	11,2	85,9	2,9	8,2	0,1	91,7
3	19,4	74,7	5,9	14,1	0,3	85,6

Lecturas

$P_H$

8

7

6

5

20

30

40

50

$\text{Cm}^3 \text{KOH N}/10.$

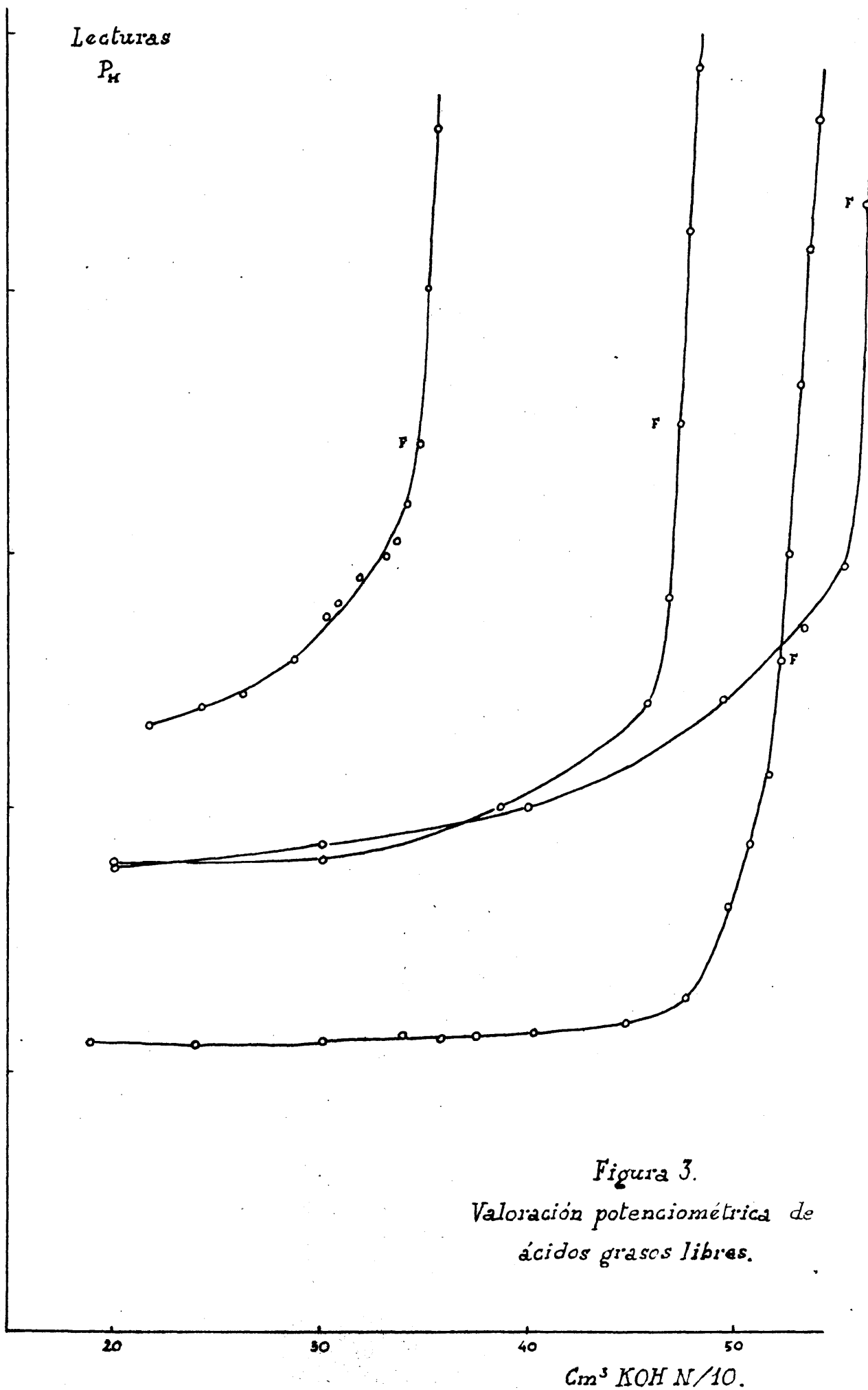
F

F

F

Figura 3.

Valoración potenciométrica de  
ácidos grasos libres.





ha sido breve, una semana cuando más, con objeto de asegurar su perfecto estado y su uniformidad de composición, evitando su alteración por enranciamiento y otras causas.

Los aceites usados fueron privados de impurezas y de humedad disolviendolos en éter etílico, agitando con cantidades adecuadas de sulfato sódico anhidro, filtrando y evaporando el disolvente en baño maría. Las últimas porciones fueron eliminadas destilando a vacío durante algún tiempo.

La pureza de los disolventes está descrita al tratar de los productos empleados.

Cambio de temperatura.-La temperatura ejerce un papel primordial. Una variación de temperatura origina cambios tanto en la isoterma como en las rectas de reparto. Esto se ve muy claramente en la obtención de los puntos de la isoterma; cuando se ha llegado al punto de niebla, basta sacar el tubo de ensayo del termostato para que, si la temperatura ambiente es inferior a la del agua, del recipiente, se pase bruscamente de una ligera turbidez a una opacidad franca. En las determinaciones, para obviar este inconveniente, se ha hecho que los tubos estén constantemente dentro del termostato y no se comenzaba la operación hasta que no se tenía la seguridad de que se había alcanzado la igualación de temperaturas.

Evaporación del disolvente.-En la obtención de los puntos de la isoterma, es preciso operar con los tubos de ensayo cerrados el mayor tiempo posible para prevenir la evaporación del disolvente que falsearía los resultados. Por idéntica causa, la toma de muestras para la determinación de las rectas de reparto debe hacerse rápidamente.

#### ERRORES DE MEDIDA.

Los errores experimentales han sido reducidos a los corrientes de lectura y de pesada. Para eliminar totalmente los errores producidos por la diferente naturaleza del líquido con que se ha hecho

la graduación y el empleado, así como los debidos a la diferencia de temperaturas de graduación y uso, se han determinado los pesos de la unidad de volúmen indicada por las microburetas empleadas, utilizando estos valores en vez de los correspondientes pesos específicos para el cálculo de los pesos totales empleados.

Para dar idea del error con que viene afectada la medida, se ha aplicado el cálculo de errores a la obtención de un punto de la isoterma. A una mezcla de 5,2037 gr de ácidos grasos y 6,50 cm<sup>3</sup> de metanol ha sido preciso agregar 7,55 cm<sup>3</sup> de aceite de hígado de bacalao con una acidez del 0,6%. Los pesos específicos determinados como antes se dijo son :  $\gamma_M = 0,794$  y  $\gamma_A = 0,910$  gr/cm<sup>3</sup>. Teniendo en cuenta la acidez inicial del aceite se calcula el peso de ácidos grasos en él contenidos, así como el de aceite neutro. Las cantidades totales de componentes son:

Acidos grasos	5,24 gr
Aceite neutro	6,83 gr
Metanol	5,16 gr

y como los errores respectivos son 0,01 gr, el error absoluto total es 0,03 gr y el relativo 0,0017. Por tanto, de las cantidades anteriores se pueden hallar los porcentajes o sea, por ejemplo, para los ácidos grasos resulta ser 30,4% que viene afectado de un error relativo 0,0037 y de un absoluto 0,11. Es decir, que los resultados no pueden venir expresados con más de una cifra decimal.

# C A P I T U L O 3. =====

## DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

Se dan a continuación los valores hallados para los distintos sistemas estudiados, tanto para la isoterma de saturación como para las rectas de reparto.

### Aceite de hígado de bacalao.

Tomando como base este aceite se han determinado a distintas temperaturas los diagramas en que el disolvente es metanol, así como otros en que el disolvente es etanol absoluto y alcohol etílico de 93,1°.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol(20°C).

#### Isoterma de saturación.

Composiciones en tantos por cién.

Puntos	Ácidos grasos	Aceite neutro	Metanol
1	10,0	0,5	89,5
2	19,8	1,7	78,5
3	28,0	4,6	67,4
4	34,2	14,8	50,9
5	36,3	36,5	27,2
6	33,1	49,6	17,3
7	26,9	62,2	10,9
8	10,2	87,7	2,2

#### Rectas de reparto.

Composiciones en tantos por cién.

Rectas	Fase aceitosa			Fase alcohólica		
	Ácidos	Aceite	Metanol	Ácidos	Aceite	Metanol
1	3,4	95,1	1,5	2,5	0,1	97,4
2	11,2	85,9	2,9	8,2	0,1	91,7
3	19,4	74,7	5,9	14,1	0,3	85,6

4	27,7	60,8	11,5	21,0	1,9	77,1
5	37,1	31,7	31,2	32,6	11,0	56,4

El correspondiente diagrama está dado en la figura 4. La coincidencia entre los puntos de la isoterma determinados por uno y otro procedimiento es muy buena. A esta temperatura la solubilidad del aceite en metanol es prácticamente cero y la del metanol en el aceite muy pequeña. Las rectas de reparto tienen una inclinación tal que la riqueza en ácidos grasos de la fase aceitosa es superior a la de la fase alcohólica.

#### Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Metanol (25°C).

##### Isoterma de Saturación.

##### Composiciones en tantos por ciento.

Puntos	Acidos grasos	Aceite neutro	Metanol
1	10,2	85,1	4,7
2	19,2	73,0	7,8
3	27,1	61,4	11,5
4	31,8	50,4	17,6
5	35,0	38,4	26,6
6	35,9	26,3	37,8
7	34,3	16,3	49,4
8	28,7	6,5	64,8
9	19,8	2,0	78,2
10	10,0	0,4	89,6

##### Rectas de reparto.

Rectas	Fase aceitosa			Fase alcohólica.		
	Acidos	Aceite	Metanol	Acidos	Aceite	Metanol
1	8,5	87,4	4,1	6,3	0,1	93,6
2	13,8	80,3	5,9	10,0	0,2	89,8
3	17,6	75,5	6,9	13,2	0,6	86,2
4	24,2	65,3	10,5	19,5	2,1	78,4
5	27,5	59,5	13,0	22,8	3,6	73,6

Figura 4.

Aceite de fígado de  
bacalao .- 20° C.

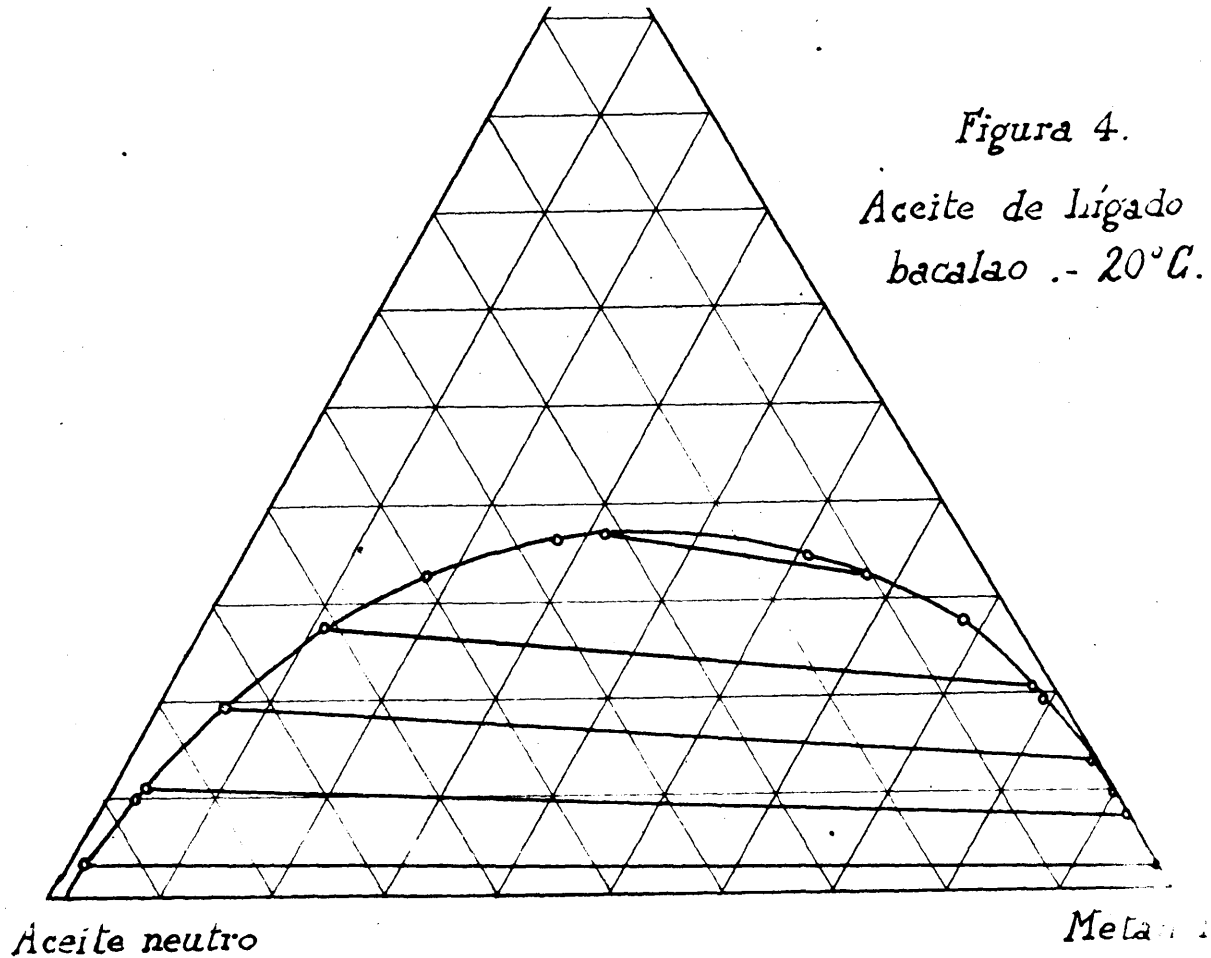
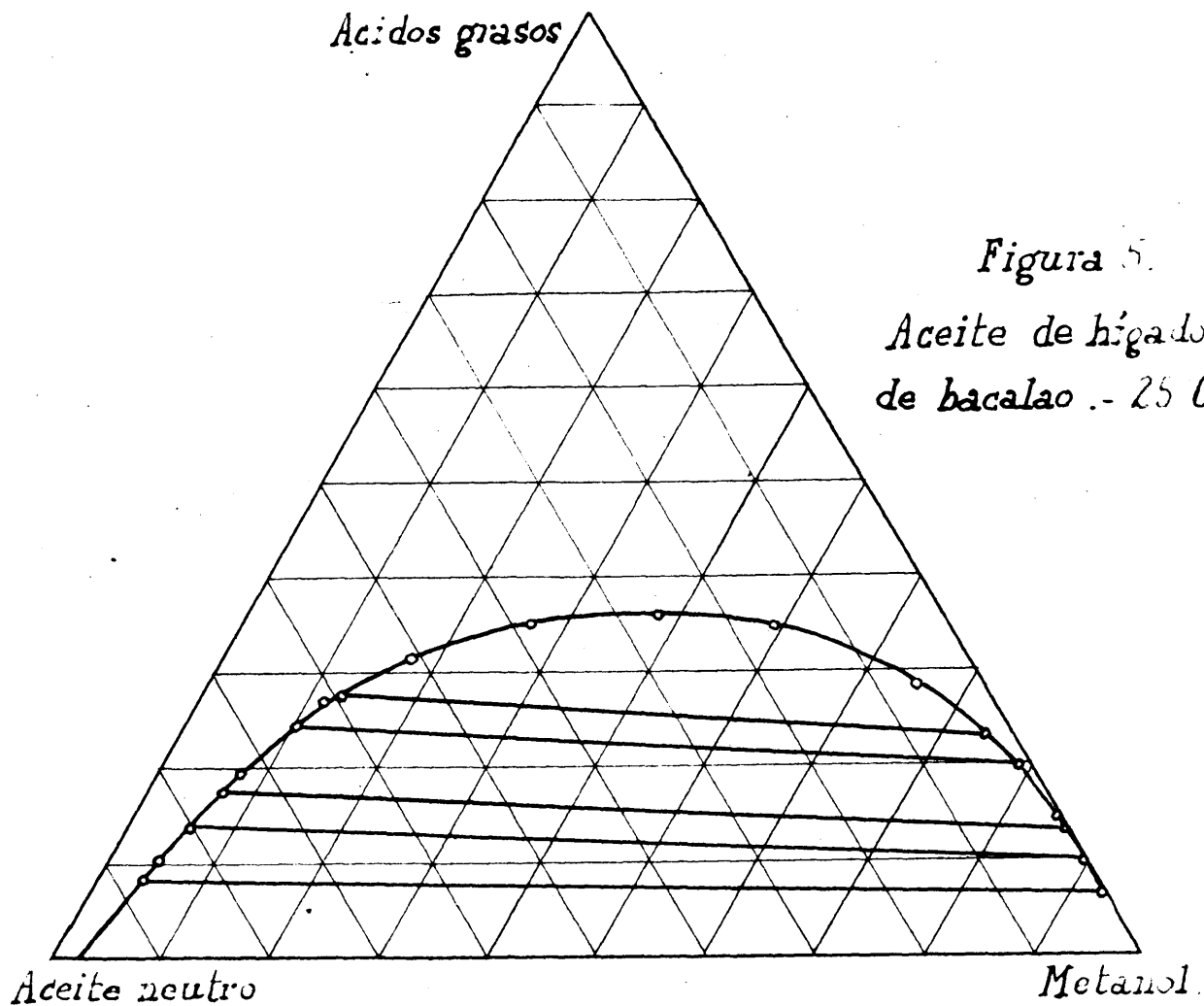


Figura 5.

Aceite de fígado  
de bacalao .- 25° C.



El diagrama triangular está dado en la figura 5. Algunos puntos de la isoterma hallados por el método de la turbidez no coinciden exactamente con los obtenidos por análisis directo de las mezclas ternarias en equilibrio, pero en otros hay una coincidencia casi absoluta como ocurre con el punto 9 y la composición de la fase alcohólica de la recta de reparto número 4. Aunque la solubilidad del aceite neutro en el metanol es prácticamente la misma que en el diagrama anterior, la del metanol en el aceite ha aumentado algo. Las rectas de reparto siguen teniendo una inclinación análoga.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (30°C).

Isoterma de saturación.

Composición en tantos por cien.

Puntos	Ácidos grasos	Aceite neutro	Metanol
1	11,1	0,9	88,0
2	19,5	1,9	78,6
3	28,2	6,0	65,8
4	33,3	16,9	49,7
5	34,5	31,1	34,4
6	31,9	47,8	20,2
7	26,4	60,4	13,2
8	18,6	72,6	8,8
9	9,8	83,6	6,6
10	0,2	95,2	4,6

Rectas de reparto.

Fase aceitosa.

Fase alcohólica.

Rectas	Ácidos	Aceite	Metanol	Ácidos	Aceite	Metanol
1	8,8	85,6	5,6	6,9	0,5	92,6
2	15,2	77,1	7,7	12,3	0,9	86,8
3	19,1	71,6	9,3	15,7	1,3	83,0
4	21,2	68,1	10,7	17,7	1,7	80,6
5	30,0	51,1	18,9	26,0	4,3	69,7

El diagrama está dado en la figura 6. Todos los puntos coinciden bastante bien, ya que las discrepancias entre unos y otros están dentro de los errores experimentales. Puede observarse que sigue aumentando la solubilidad del metanol en el aceite y que aunque la inclinación de las rectas de reparto tenga el mismo sentido que en los anteriores, su pendiente disminuye en valor absoluto.

### Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Etanol (25°C).

#### Isoterma de saturación.

#### Composición en tanto por cién.

Puntos	Acidos grasos	Aceite neutro	Metanol
1	0,1	91,2	8,7
2	8,8	74,1	17,1
3	14,8	59,6	25,6
4	18,1	42,0	39,9
5	18,3	39,5	42,2
6	18,6	27,6	53,8
7	16,8	16,2	67,0
8	9,6	4,3	86,1
9	0,0	3,0	97,0

#### Rectas de reparto.

Rectas	Fase aceitosa			Fase alcohólica		
	Acidos	Aceite	Etanol	Acidos	Aceite	Etanol
1	1,5	88,9	9,6	1,7	2,8	95,3
2	2,0	88,0	10,0	2,4	2,9	94,7
3	3,9	84,0	12,1	4,8	2,9	92,3
4	6,2	79,4	14,4	8,3	3,6	88,1
5	12,5	64,8	22,7	15,3	13,0	71,7
6	15,3	56,8	27,9	18,0	20,0	62,0

El diagrama viene dado en la figura 7. Todos los puntos que definen la isoterma concuerdan bastante bien. Las solubilidades del aceite neutro y el etanol son mayores que las del metanol y la in-

Figura 6.

Aceite de hígado  
de bacalao.- 30°C.

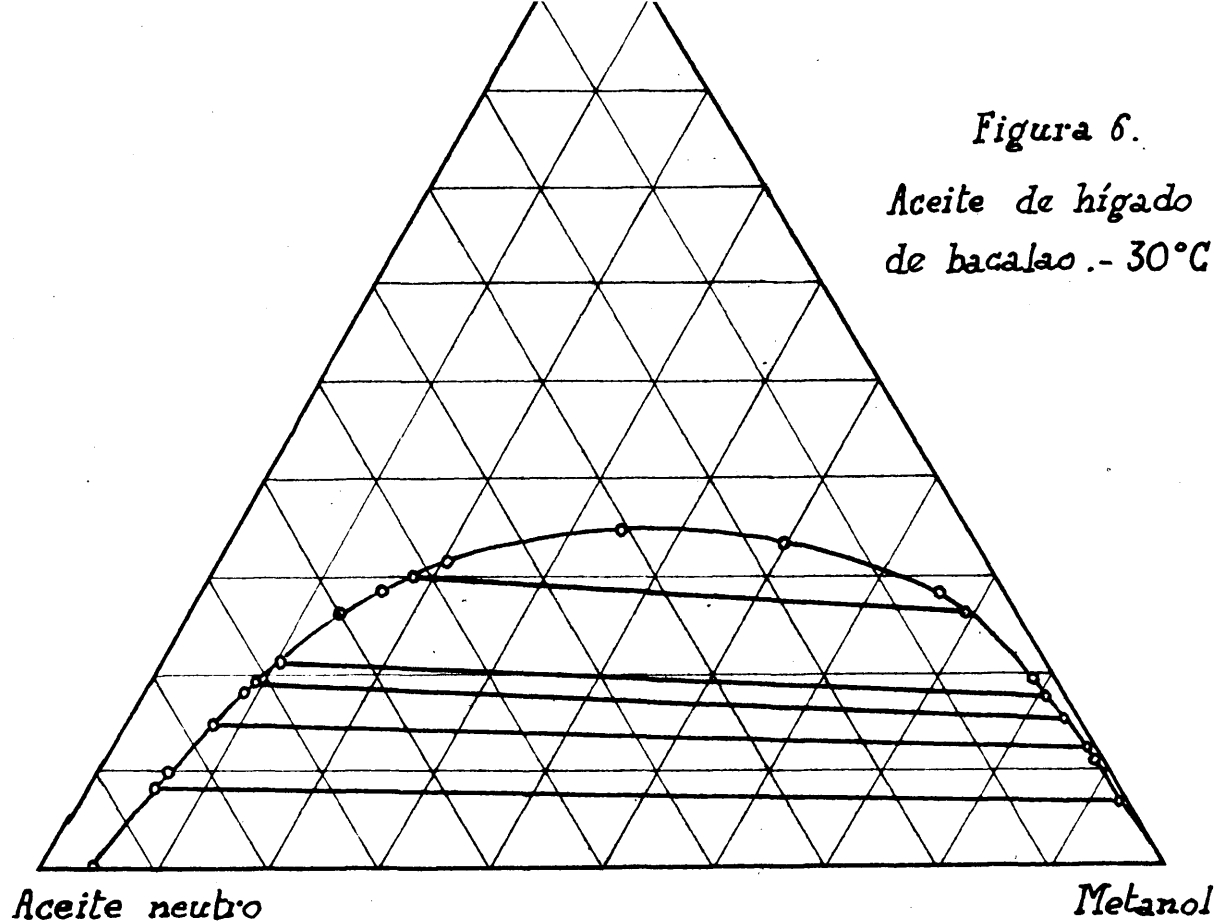
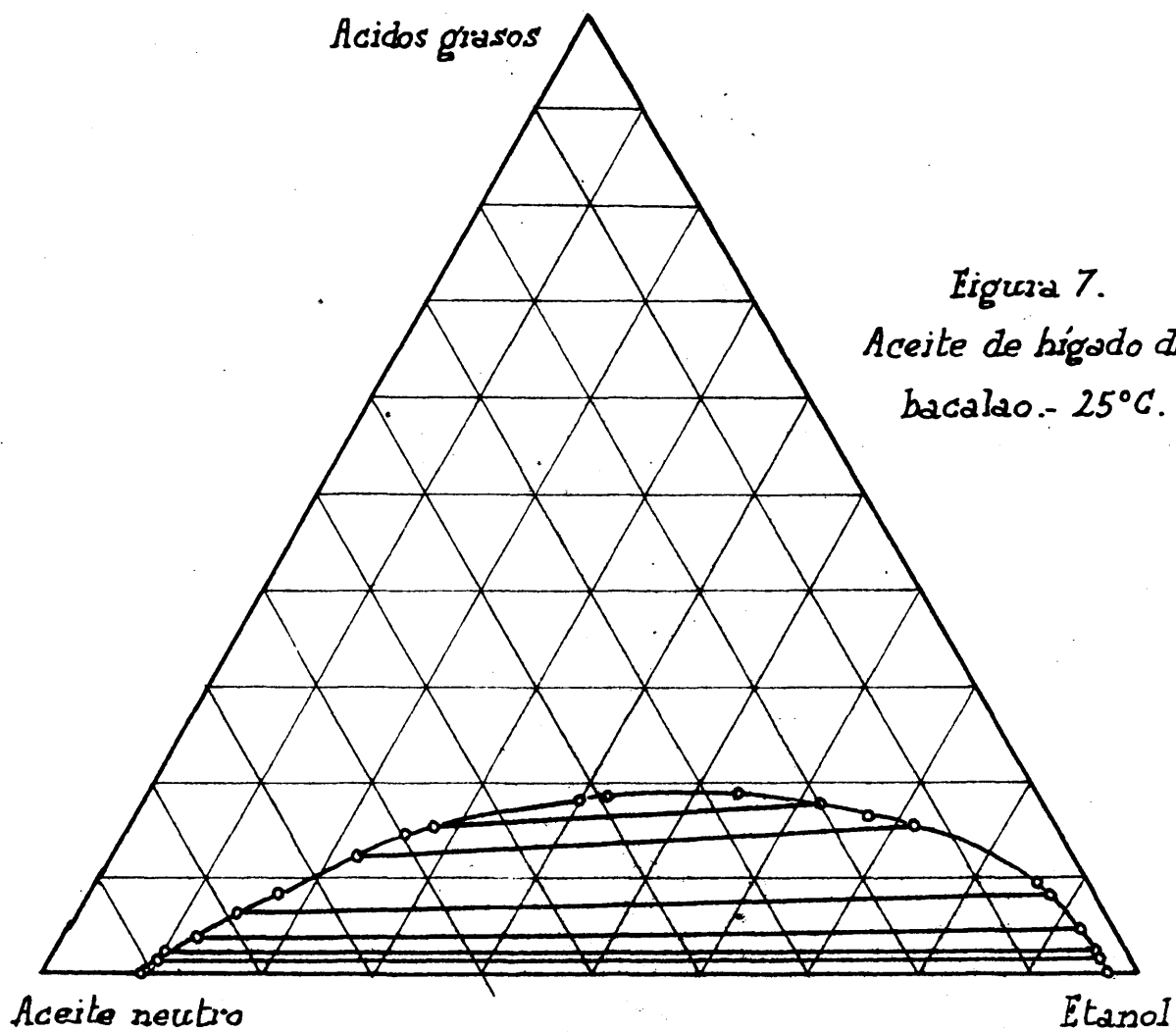


Figura 7.

Aceite de hígado de  
bacalao.- 25°C.





clinación de las rectas de reparto es opuesta a las de los diagramas anteriores.

Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Alcohol etílico de 93,12.  
25°C.

Isoterma de saturación.

Composición en tanto por cién.

Puntos	Acidos grasos	Aceite neutro	Alcohol
1	0,5	87,2	12,3
2	8,9	74,1	17,0
3	16,0	60,1	23,9
4	19,6	55,4	35,0
5	21,3	31,5	47,2
6	22,3	21,8	55,9
7	36,9	3,6	59,5

El diagrama triangular correspondiente está dado en la figura 8. En este sistema, de forma distinta a los anteriores, ya no fue posible obtener una fase alcohólica transparente capaz de ser analizada, ya que se formaba una emulsión extraordinariamente estable. La causa de que aparezca esta forma de diagrama es la introducción en el sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Etanol de un nuevo componente, el agua, por lo cual el diagrama que debiera construirse es el tetraédrico, en el espacio, de cuatro componentes. La adición de agua cumple el papel de hacer a los ácidos grasos menos miscibles con el alcohol.

Aceite de hígado de merluza.

Se han determinado para este aceite y sus ácidos grasos totales los diagramas ternarios en que el disolvente es metanol y etanol.

Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Metanol (25°C).

Isoterma de saturación.

Composición en tanto por cién

Figura 8.

Aceite de hígado de  
bacalao .- 25°C.

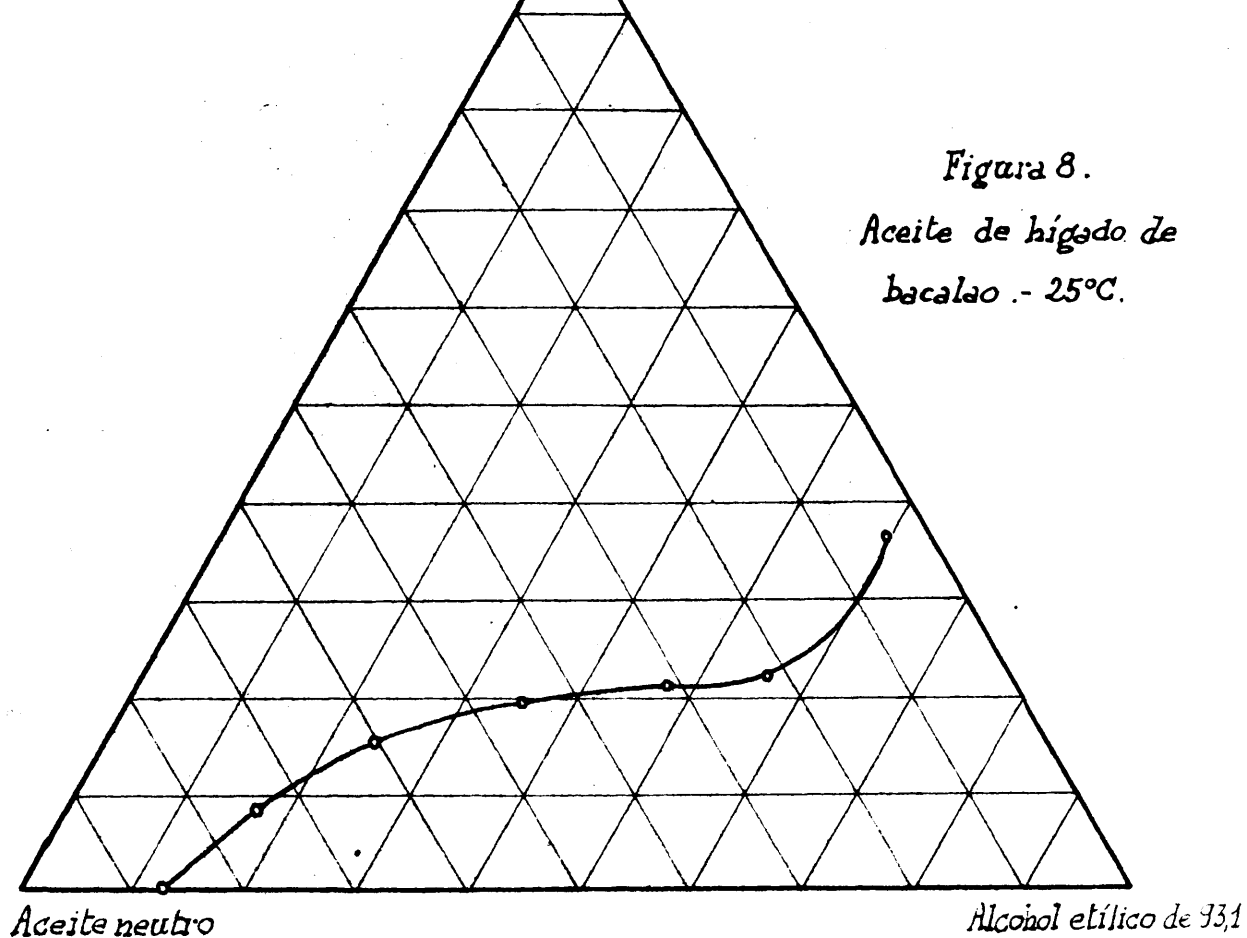
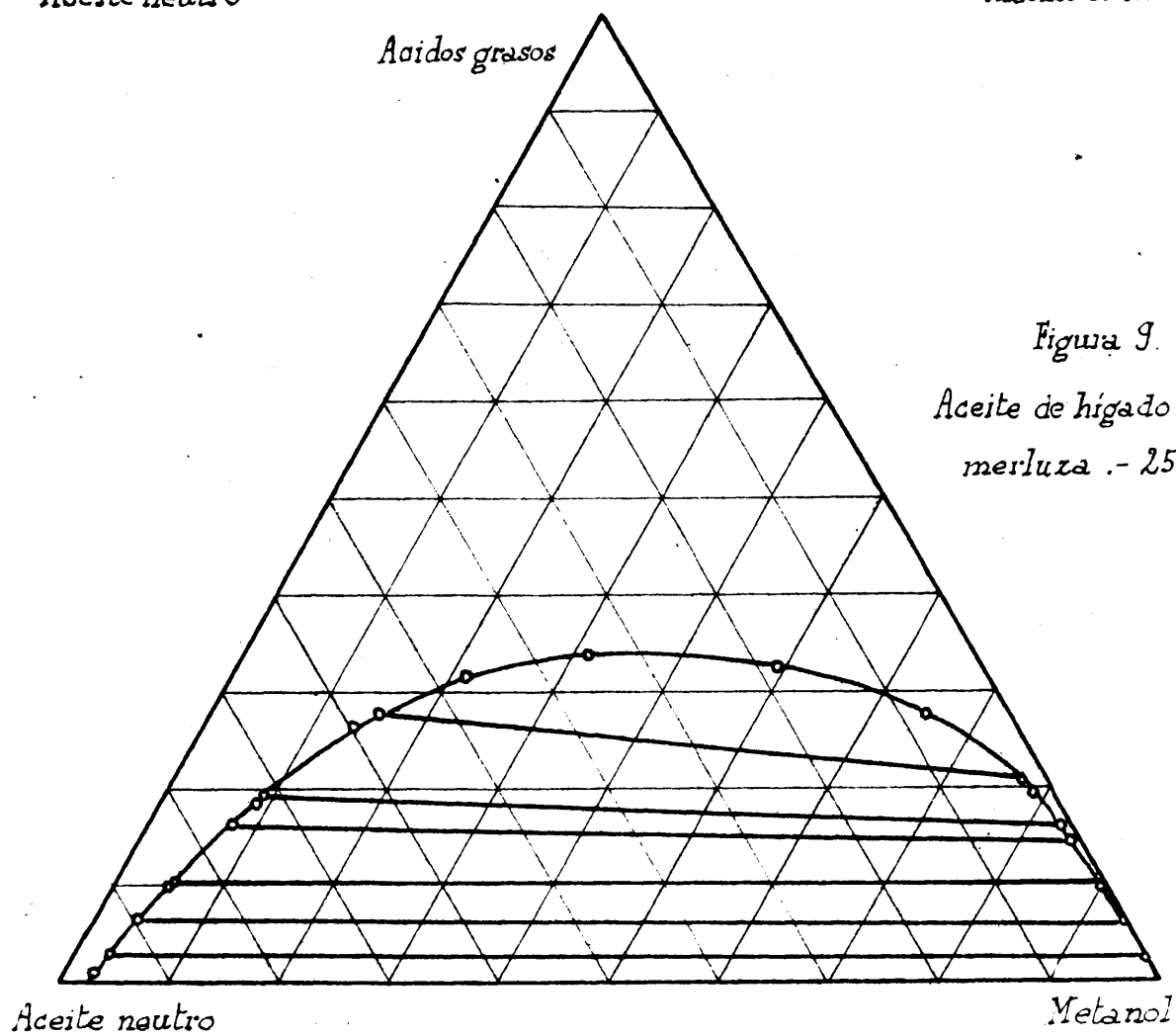


Figura 9.

Aceite de hígado de  
merluza .- 25°C.



Puntos	Acidos grasos	Aceite neutro	Metanol
1	1,0	96,1	2,9
2	10,3	84,3	5,4
3	18,9	72,2	8,9
4	26,2	59,9	13,9
5	31,9	46,8	21,3
6	33,8	34,5	31,7
7	32,9	18,0	49,1
8	27,9	7,1	64,8
9	19,5	1,8	78,6
10	9,8	0,5	89,7

Rectas de reparto.

Composición en tanto por ciém.

Rectas	Fase aceitosa			Fase alcohólica		
	Acidos	Aceite	Metanol	Acidos	Aceite	Metanol
1	2,4	94,2	3,2	2,4	0,2	97,2
2	6,2	89,7	4,1	6,1	0,3	93,6
3	10,4	84,3	5,3	9,8	0,5	89,7
4	16,3	75,9	7,8	14,4	0,9	84,7
5	19,1	72,0	8,9	16,0	1,2	82,8
6	27,8	56,9	15,3	20,9	2,1	77,0

El diagrama viene dado en la figura 9. La coincidencia entre todos los valores es notable ya que no existe una sola disorepan-  
cia. La forma de la curva y la inclinación de las rectas de repar-  
to son análogas a las del diagrama correspondiente del aceite de  
hígado de bacalao.

Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Etanol (25°C).

Isoterma de saturación .

Composición en tanto por cién.

Puntos	Acidos grasos	Aceite neutro	Etanol
1	1,0	89,5	9,5

2	9,5	77,1	13,4
3	16,1	60,5	23,4
4	19,8	45,2	35,0
5	20,8	27,8	51,4
6	17,3	14,3	68,4
7	9,5	5,3	85,2
8	0,1	1,9	98,0

Rectas de reparto.

Composición en tanto por cién.

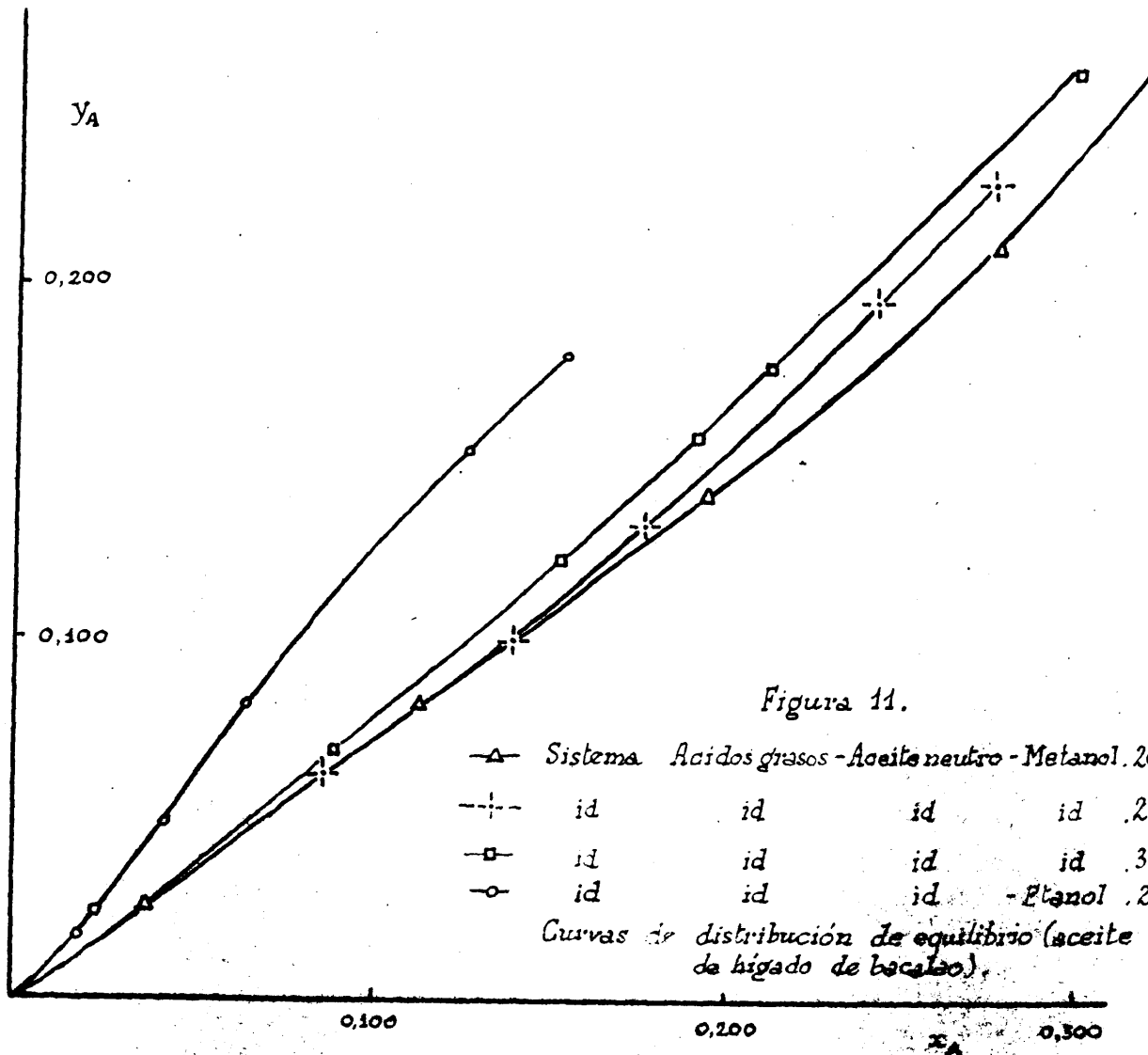
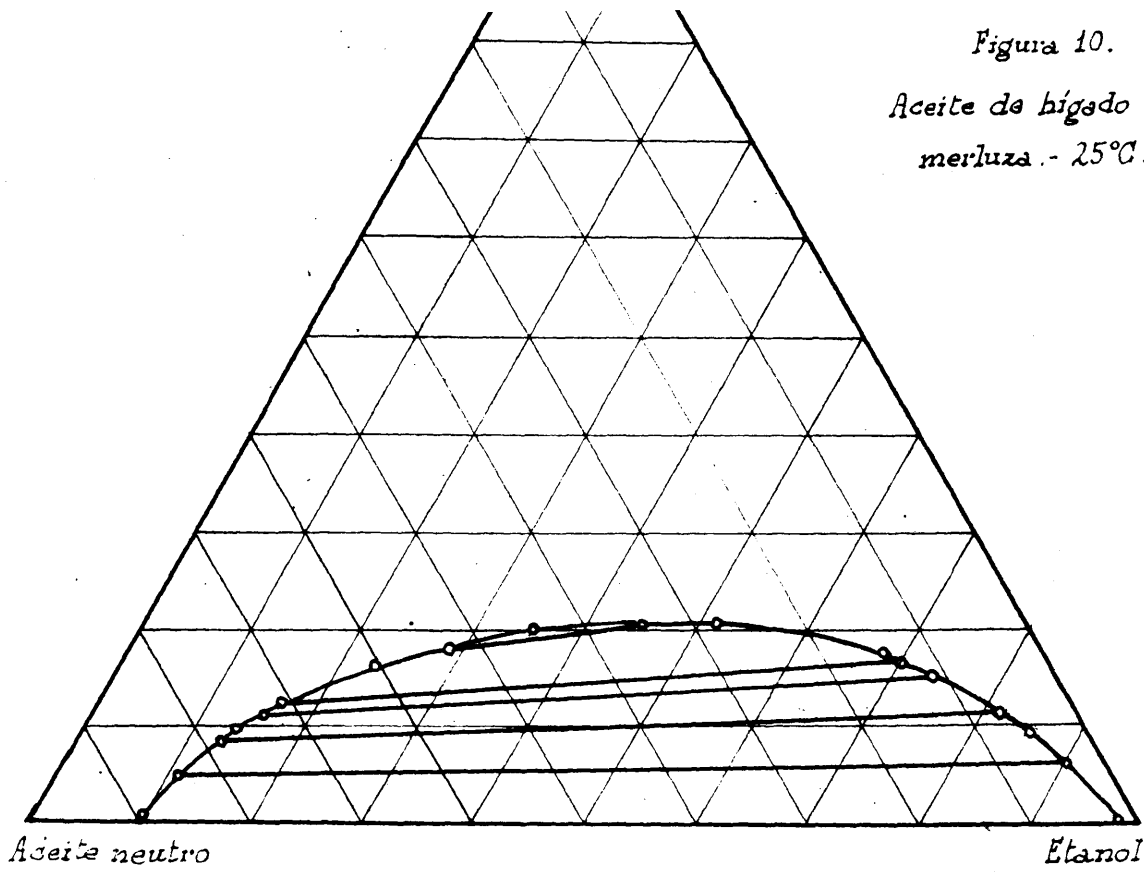
Rectas	Fase aceitosa			Fase alcohólica		
	Acidos	Aceite	Etanol	Acidos	Aceite	Etanol
1	4,6	84,4	11,0	6,0	4,1	89,9
2	8,7	78,3	13,0	11,6	7,0	81,4
3	11,5	72,8	15,7	15,3	11,3	73,4
4	12,1	71,2	16,7	16,0	12,6	71,4
5	18,0	53,2	28,8	20,9	34,3	44,8

El diagrama ternario está dado en la figura 10. No hay discrepancia notable entre los valores obtenidos por uno u otro procedimiento. Presenta características semejantes al del aceite de hígado de bacalao: las solubilidades mutuas son mayores que en el caso del metanol y la inclinación de las rectas de reparto tiene sentido opuesto.

Con objeto de determinar el sistema ácidos grasos-aceite neutro-alcohol butílico se partió de un aceite conteniendo 17,5% de ácidos grasos libres al que se agregó el mencionado alcohol. A pesar de las continuas adiciones no se llegaron a formar dos fases, lo que motivó el no proseguir en la determinación, ya que, de existir, el citado diagrama tendría una zona de dos fases muy pequeña y por tanto inútil a efectos prácticos.

Figura 10.

Aceite de hígado de  
merluza. - 25°C.

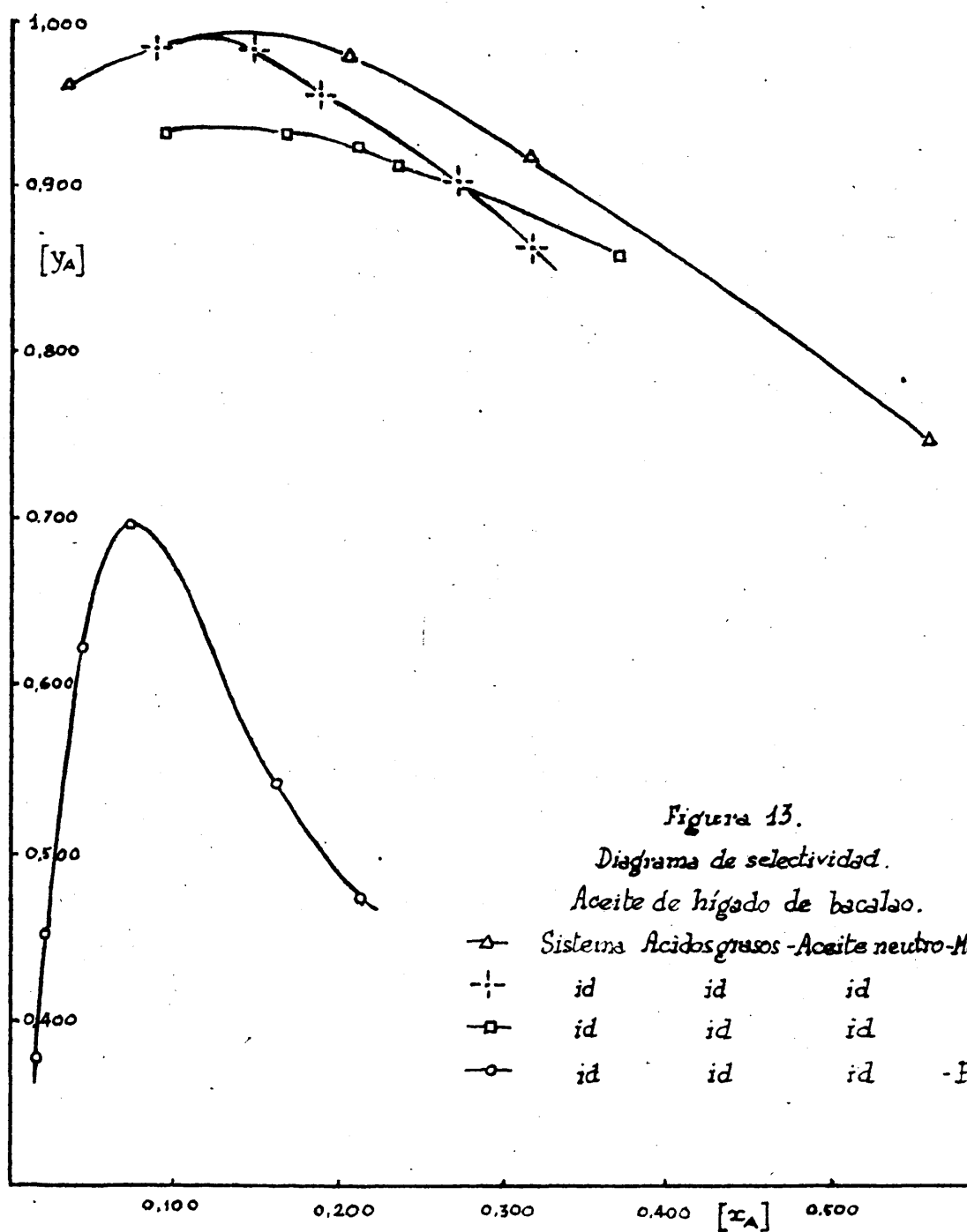
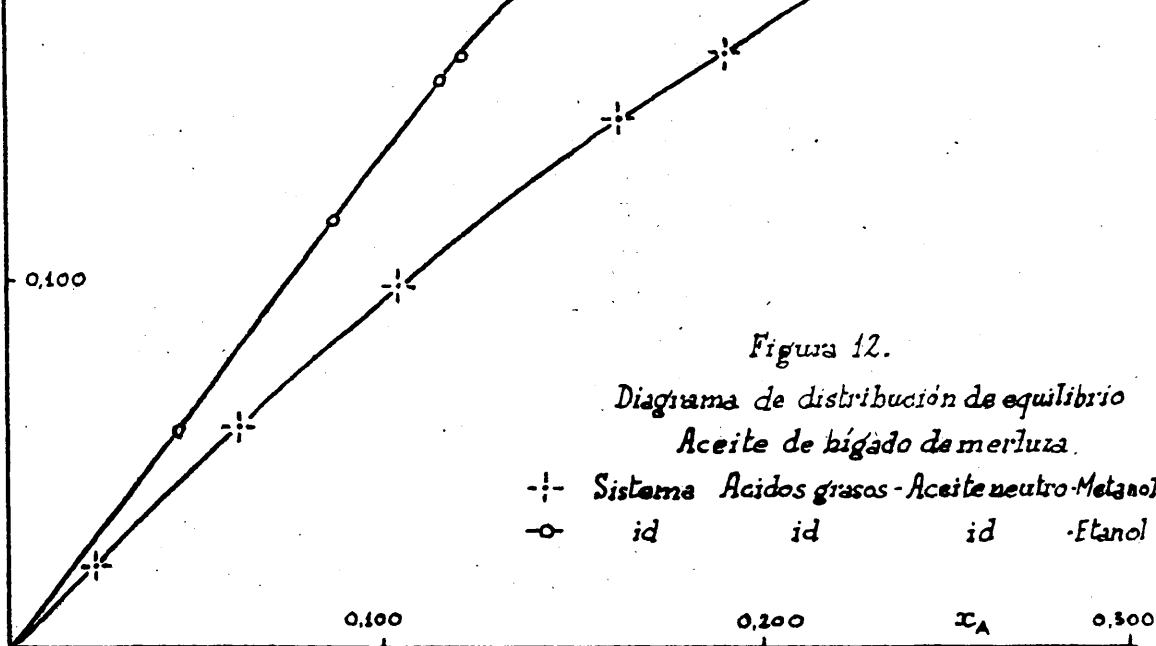


## OTRAS FORMAS DE REPRESENTACION DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

Además del método corriente de representación de sistemas de tres componentes en coordenadas trilineales, existen otros que también son importantes y que se usan en ocasiones en su lugar. Tal es el llamado diagrama de distribución que consiste sencillamente en un sistema de coordenadas cartesianas en que se representan corrientemente, los valores del componente que se distribuye, aunque, también claro es, puedan representarse los demás. En los sistemas enumerados anteriormente se ha hecho la representación gráfica tomando en ordenadas los valores de la composición en ácidos grasos de la fase alcohólica y en abscisas los de la fase aceitosa. Los resultados, separados para cada clase de aceite, vienen dados en las figuras 11 y 12.

Puede usarse también una modificación del diagrama triangular que consiste en tomar en abscisas los valores de uno de los componentes que no se distribuye, en los casos antes citados el aceite neutro o el disolvente, y en ordenadas el componente que se reparte, ácidos grasos. Esto conduce a diagramas de forma un poco menos aplanaada que los ternarios, pero su aplicación a casos prácticos ha sido hecha rara vez. Un sistema parecido es el propuesto por Kurtz (31) y usado por Rushton (32) para la refinación de aceites lubricantes con nitrobencono.

Más recientemente, Smith (33) ha publicado un método de representación que, según él, tiene todas las ventajas y ninguno de los inconvenientes del diagrama trilineal y los demás usados. El método consiste en una representación en coordenadas rectangulares poniendo en ordenadas composiciones del componente a distribuir, ácidos grasos libres, y como abscisas  $x = \frac{A + 2W}{\sqrt{3}}$ , donde A es el valor de la ordenada correspondiente y W el tanto por ciento de uno de los otros dos componentes. Aunque la revista original no ha sido consultada, Elgin (34) asegura en su extracto que las ventajas consisten en que se obtiene la forma normal de la curva terharía,



que la escala de ordenadas puede ser cambiada a voluntad para poder así operar bien con solubilidades bajas, que las rectas de reparto son situadas con facilidad y que no es necesario un dibujo separado para su interpolación.

#### DIAGRAMA DE SELECTIVIDAD.

---

Como su propio nombre indica, este diagrama da idea de la forma en que el disolvente utilizado separa la mezcla inicial a escindir y del grado de pureza que es posible alcanzar. Sabido es que si de cualquier mezcla ternaria, representada por un punto en el diagrama triangular, se elimina uno de los componentes, se llega a alcanzar una composición binaria tal que el punto representativo de ella, el de la mezcla ternaria inicial y el vértice del componente eliminado están en línea recta. Así pues, trazando rectas desde el vértice del disolvente que pasen por los extremos de las rectas de reparto, las intersecciones con el lado opuesto del triángulo darán las mezclas binarias resultantes una vez que se elimine el disolvente. Poniendo en ordenadas las composiciones en ácidos grasos del extracto obtenido a partir de la fase alcohólica y en abscisas las del refinado procedente de la fase aceitosa, se obtendrá el llamado diagrama de selectividad. El máximo de este diagrama vendrá dado, evidentemente, por la composición obtenida al trazar desde el vértice del disolvente la tangente a la isoterma de saturación y esta misma composición señalará el valor máximo de la acidez inicial del aceite que a esa temperatura puede ser desacidificado con ese disolvente.

Representando por  $[y_A]$  y por  $[x_A]$  las composiciones en ácidos de los extractos y refinados, respectivamente, los valores para la construcción de los diagramas de selectividad se dan a continuación.



# Diagramas de selectividad.

## Aceite de hígado de bacalao.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (20°C).

$[y_A]$	0,962	0,988	0,979	0,918	0,748
$[x_A]$	0,034	0,115	0,206	0,313	0,539

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (25°C).

$[y_A]$	0,985	0,982	0,957	0,904	0,864
$[x_A]$	0,088	0,147	0,189	0,270	0,316

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (30°C).

$[y_A]$	0,933	0,933	0,924	0,912	0,859
$[x_A]$	0,093	0,165	0,211	0,237	0,370

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Etanol (25°C).

$[y_A]$	0,378	0,453	0,624	0,698	0,541	0,474
$[x_A]$	0,017	0,022	0,044	0,072	0,162	0,212

## Aceite de hígado de merluza.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (25°C).

$[y_A]$	0,924	0,954	0,952	0,942	0,931	0,908
$[x_A]$	0,025	0,069	0,110	0,177	0,210	0,328

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Etanol (25°C).

$[y_A]$	0,594	0,624	0,576	0,559	0,379
$[x_A]$	0,052	0,100	0,136	0,145	0,253

Los máximos de los correspondientes diagramas obtenidos gráficamente a partir del diagrama triangular son:

Aceite de hígado de bacalao-Metanol.20°C.	99,2%
id id .25°C.	98,9%
id id .30°C.	93,5%
id -Etanol .25°C.	69,8%
Aceite de hígado de merluza-Metanol.25°C.	95,5%
id -Etanol .25°C.	63,1%

Los diagramas de selectividad, representados separadamente para cada clase de aceite, están dados en las figuras 13 y 14.

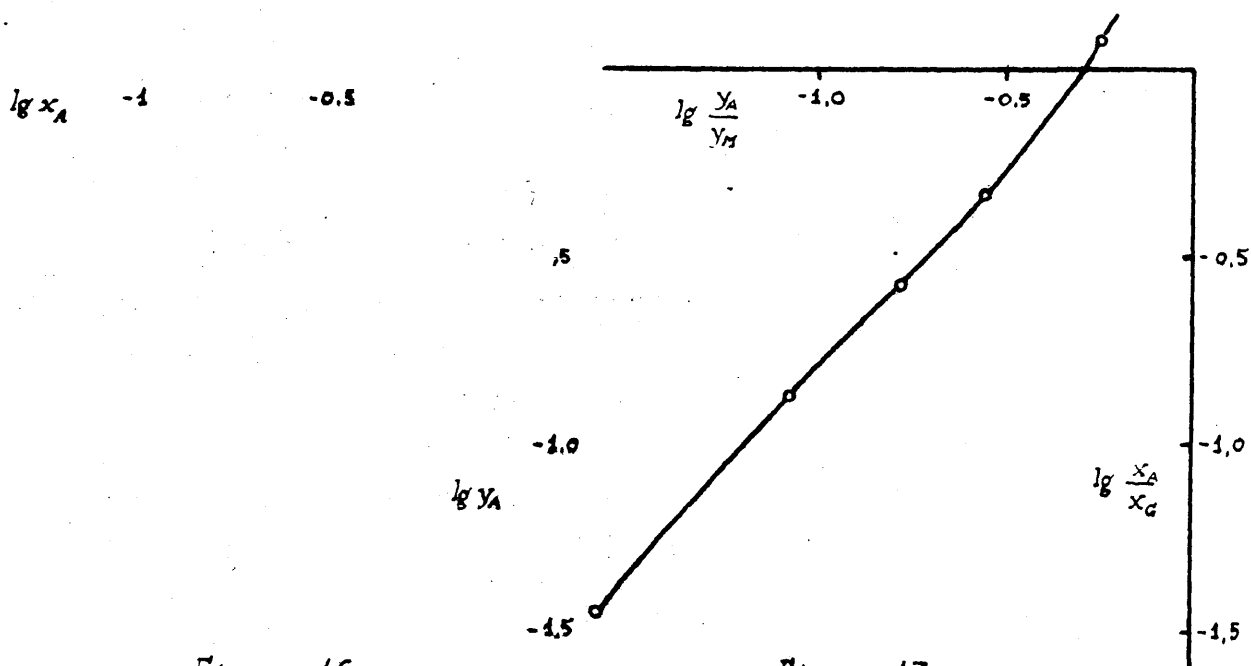
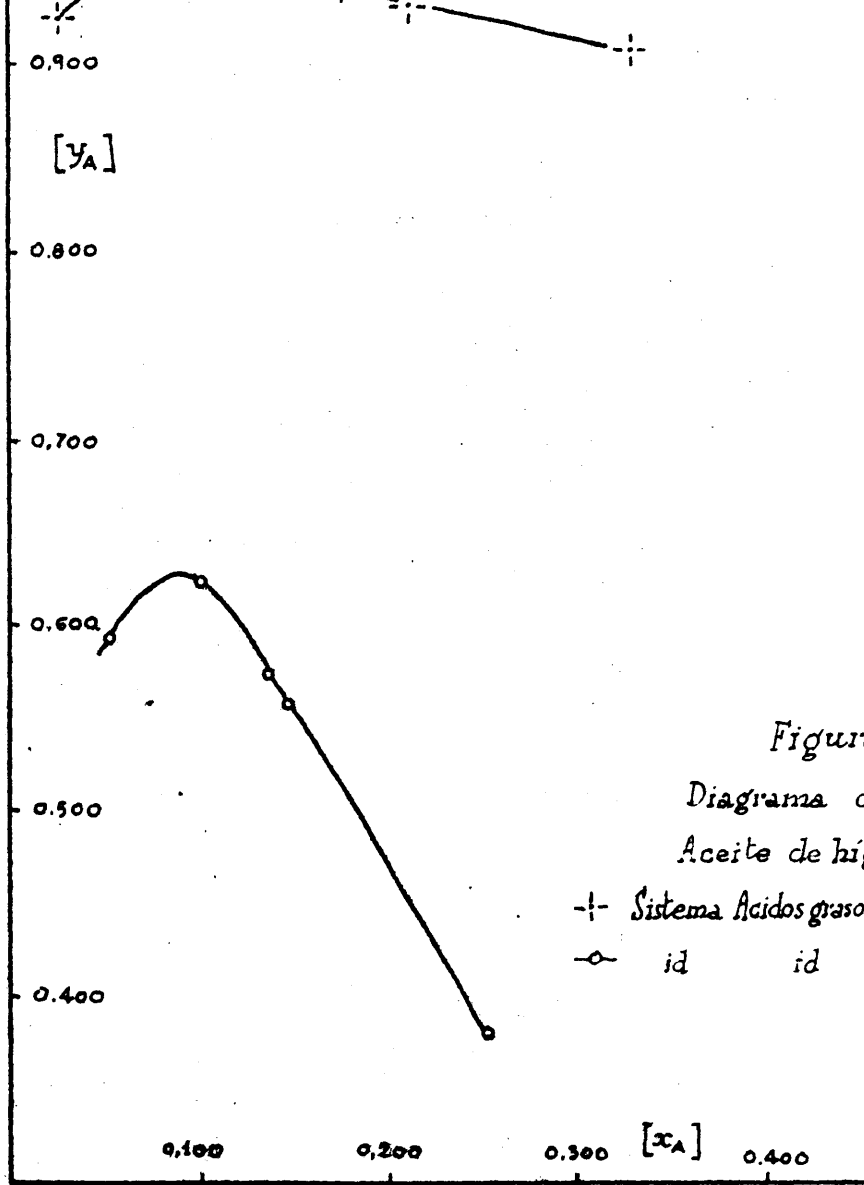


Figura 17.

Ecuación de Bancroft.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 20°C.  
Aceite de hígado de bacalao.

## Diagramación general de los resultados.

Tanto en una clase de aceite como en otra, la región de dos fases en el diagrama triangular, disminuye así como aumenta el peso molecular del alcohol empleado. Esto tiene importancia ya que cuanto mayor sea dicha zona menor será la cantidad de disolvente que se necesitará para saturar el aceite y que por tanto no actuará como desacidificante; además, debe también tenerse en cuenta que el refinado final saldrá con una cantidad de disolvente mucho menor con lo cual la recuperación de disolvente será más barata.

La capacidad de extracción de un disolvente, entendiéndose por tal el poder de eliminación de la sustancia a extraer, aparece claramente en la diferente inclinación de las rectas de reparto o lo que es lo mismo, en el diagrama rectangular. Cuando la composición en ácidos grasos libres es mayor en una fase que en otra se dice que el disolvente es selectivo para el componente de la mezcla original que se encuentra en ella en mayor proporción. En los aceites estudiados, el reparto, cuando el disolvente es metanol es favorable a la fase aceitosa y cuando lo es el etanol a la fase alcohólica.

Si solamente interviniera esta circunstancia, el alcohol etílico sería mucho mejor disolvente, pero es preciso tener en cuenta también el diagrama de selectividad. La diferencia entonces a favor del metanol es decisiva ya que con él se obtiene el componente a extraer con un grado de pureza muy bueno, es decir, que el rendimiento en aceite neutro de la operación se acerca al 100%.

La temperatura interviene también notablemente. En el sistema ácidos grasos-aceite de hígado de bacalao neutro-metanol, la región de dos fases disminuye así como aquella aumenta, por lo cual es conveniente operar a temperaturas bajas. Además la inclinación de las rectas de reparto se hace menor y la selectividad disminuye también al aumentar la temperatura.

## CONCLUSIONES.

De los datos antes enunciados pueden sacarse las siguientes conclusiones, aplicables a los sistemas estudiados.

1ª.-El alcohol etílico de 93,1º no puede ser considerado como componente puro para la desacidificación de aceite de hígado de bacalao.

2ª.-El alcohol butílico normal no es apto para la eliminación de ácidos grasos libres a partir del aceite de hígado de merluza.

3ª.-El alcohol etílico es superior al metílico en lo que se refiere a la capacidad de extracción.

4ª.-En cuanto a la selectividad el metanol es superior al etanol.

5ª.-La capacidad de extracción y la selectividad disminuyen así como aumenta la temperatura.

6ª.-Aunque la capacidad de extracción parece oponerse a la selectividad, no debe olvidarse que con inclinaciones de las rectas de reparto no muy distintas entre los distintos sistemas, la selectividad depende de la magnitud de la región de dos fases, por lo cual no puede afirmarse que sean propiedades opuestas.

## C A P I T U L O   4 .

=====

### CORRELACIONES DE DATOS.

La posibilidad de conocer todos los datos de equilibrio a partir de unos pocos, determinados experimentalmente, implica el conocimiento de una relación entre ellos. Ya que no existe una ecuación de validez general para todos los sistemas, es preciso ver en cada caso aquella a la que los datos se ajusten más estrechamente. Así pues, a continuación, se dan los valores para las distintas ecuaciones aplicadas a los sistemas estudiados anteriormente.

#### Aceite de hígado de bacalao.

Hasta tanto no se haga otra indicación, los sistemas se refieren a esta clase de aceite.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (20°C).

La interpolación de datos gráficamente por los métodos descritos en las International Critical Tables y en Sherwood (obra citada) se hace en la figura 15. En ambos, el punto crítico se halla por interpolación.

Ecuación de Nernst.-Su representación gráfica está dada en el diagrama de distribución.

Ecuación de Nernst modificada.-La representación viene dada en la figura 16. Puede observarse que presenta una ligera curvatura.

Ecuación de Bancroft.-Los valores se dan a continuación

$x_A/x_G$	0,0358	0,1303	0,2598	0,455	1,170
$y_A/y_M$	0,0257	0,0893	0,1646	0,272	0,578

y la representación en coordenadas logarítmicas en la figura 17.

La línea representativa es ligeramente curva.

Ecuación de Bachman.-La tabla siguiente presenta los valores para el cálculo de esta ecuación.

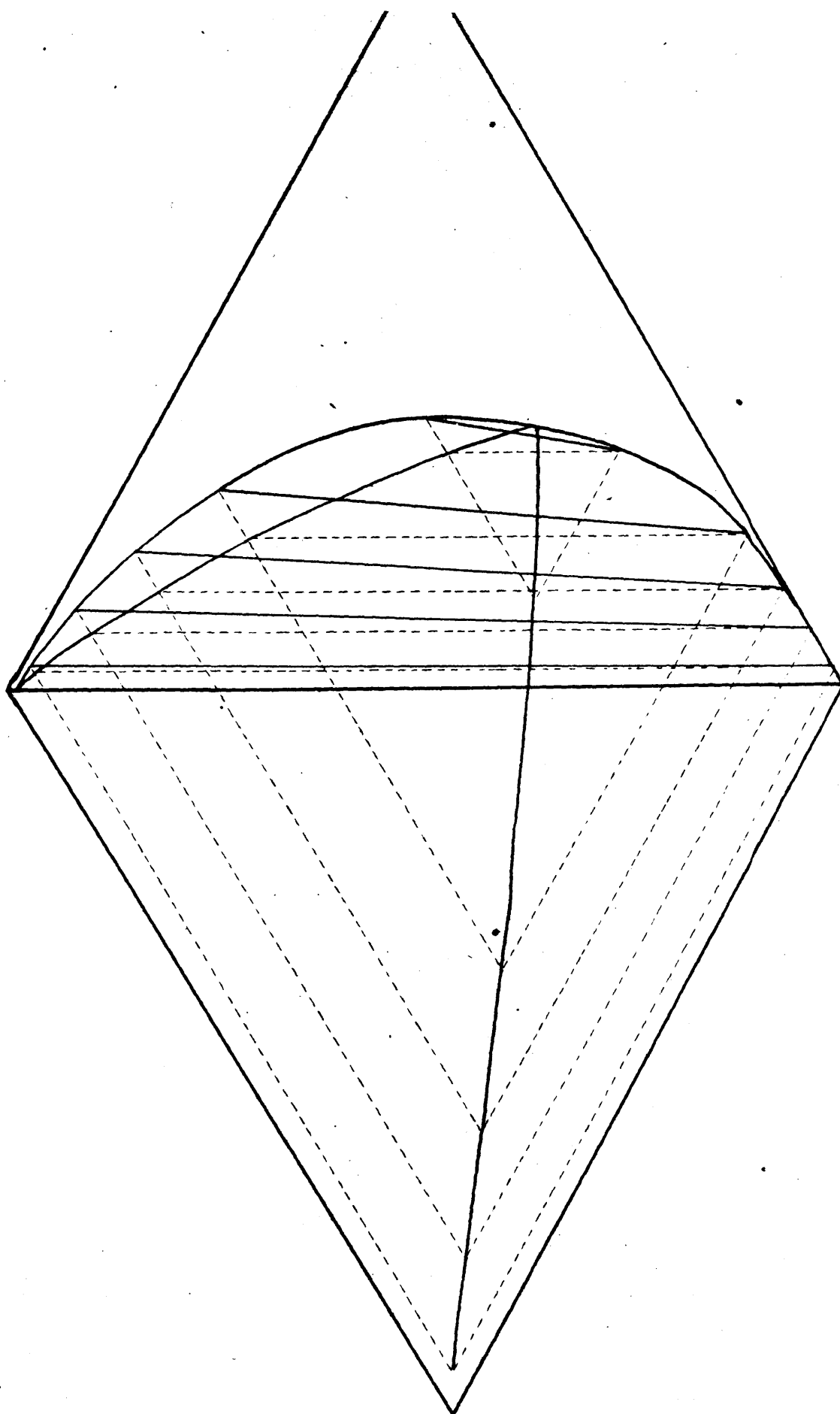


Figura 15.

Sistema Ácidos grasos - Aceites neutros - Metanol. 20°C. (Aceite de ligado de bacalao). - Correlación gráfica de datos de equilibrio.

$x_G$	0,988	0,951	0,859	0,747	0,608	0,317
$y_M$	1,000	0,974	0,917	0,856	0,771	0,564
$x_G/y_M$	0,988	0,977	0,936	0,873	0,789	0,562

Los puntos definen una línea algo curva, que se da en la figura

8.

Ecuación de Othmer y Tobias.--Los valores para su cálculo se dan

continuación:

$\frac{1 - x_G}{x_G}$	0,0515	0,164	0,339	0,645	2,152
$\frac{1 - y_M}{y_M}$	0,0267	0,0905	0,168	0,297	0,773

la representación logarítmica correspondiente en la figura 19, que puede ser considerada como recta aunque presente una ligera curva-

..

Ecuación de Tarasenkov.--A causa de basarse en la intersección de las prolongaciones de las rectas de reparto en un punto común, puede representarse gráfica o analíticamente. Por la incomodidad del método gráfico, se hará siempre la representación ~~analíticamente~~.

Los valores se dan en la tabla siguiente.

$g_1$	$g_1 y$	$g_2$	$g_2 x$	$g_1 y - g_2 x$	$y - x$	k
,030	0,010	0,984	0,364	-0,354	-0,045	7,86
,082	0,017	0,956	0,264	-0,247	-0,067	3,69
,158	0,022	0,927	0,180	-0,158	-0,053	2,97
,250	0,020	0,878	0,098	-0,078	-0,030	2,59
,495	0,012	0,728	0,025	-0,013	-0,009	1,38

La ecuación no se cumple.

Ecuaciones para la isoterma.

Ecuación de Nernst generalizada.--Los valores que se obtienen son

$x_G$	0,005	0,017	0,046	0,148	0,365	0,496	0,622	0,877
$x_M$	0,895	0,785	0,674	0,509	0,272	0,173	0,109	0,022

que se representan en la figura 20. La ecuación no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.--Los valores correspondientes se

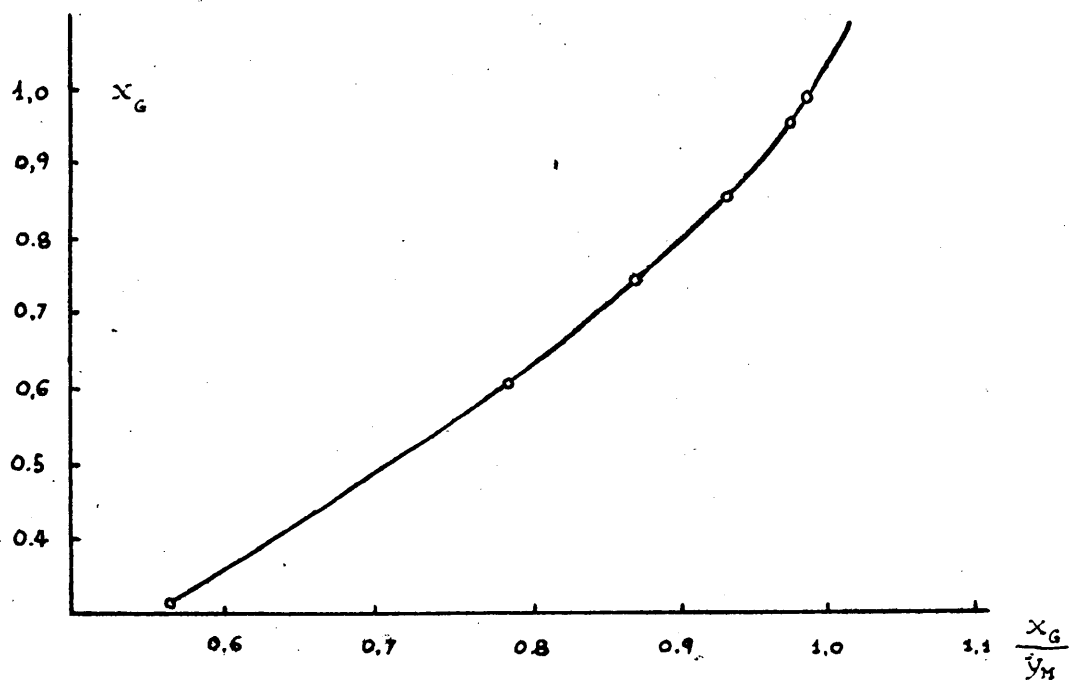


Figura 18.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 20°C. (Aceite de hígado de bacalao).-Ecuación de Bachman.

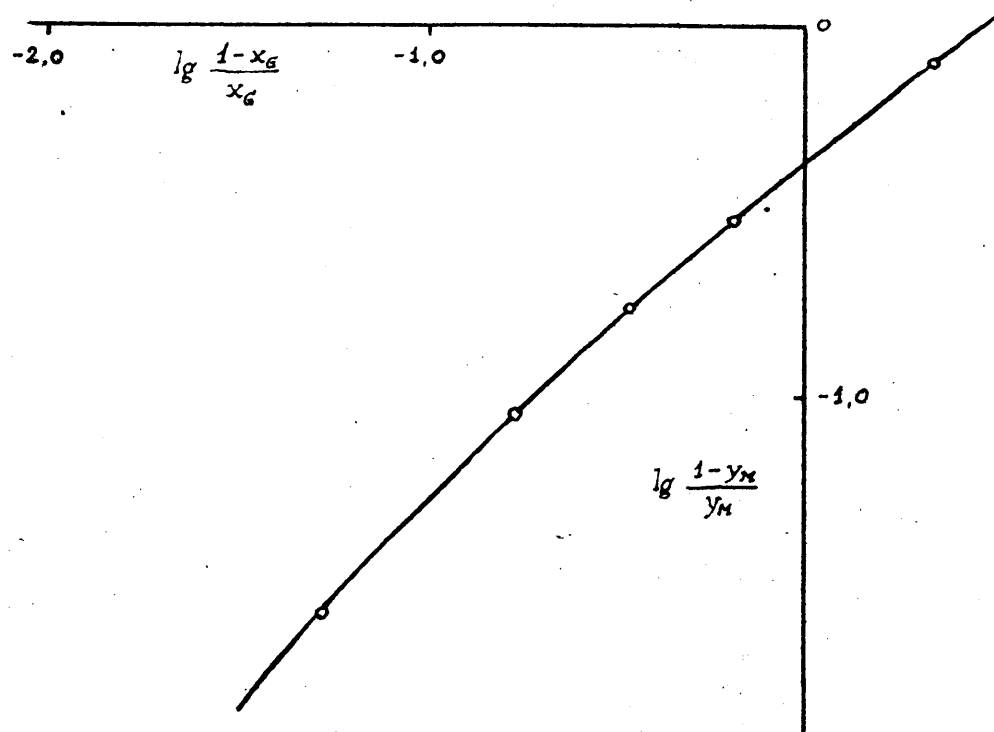


Figura 19.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 20°C. (Aceite de hígado de bacalao).-Ecuación de Othmer y Tobías.



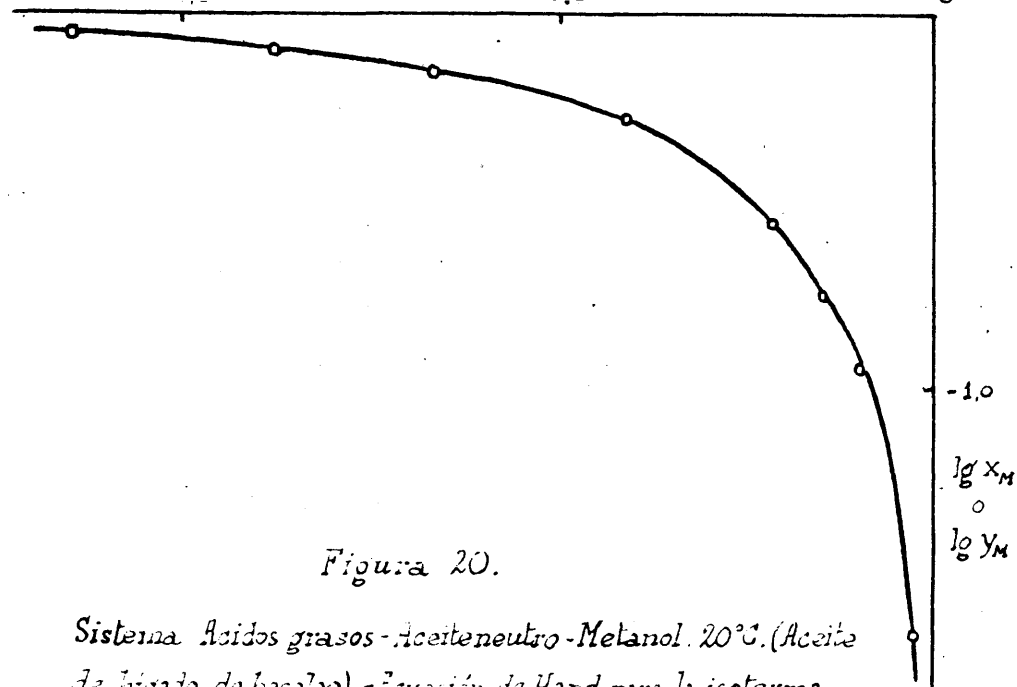


Figura 20.

Sistema Ácidos grasos - Aceite neutro - Metanol. 20°C. (Aceite de hígado de bacalao). - Ecuación de Hand para la isoterma.

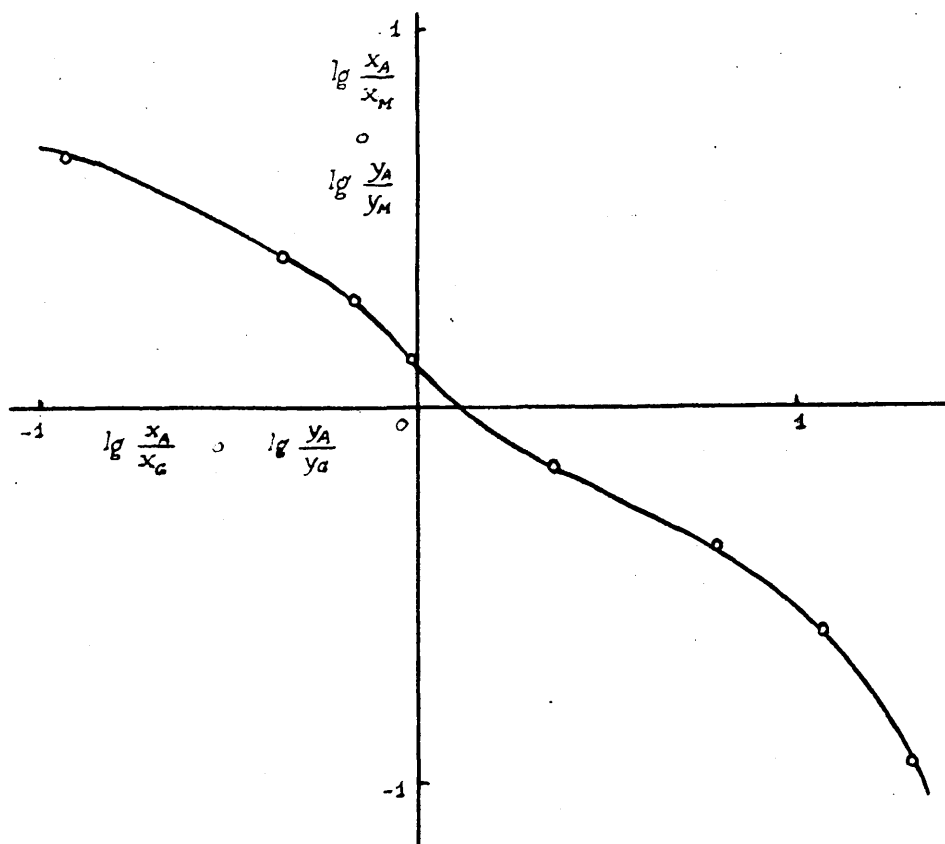


Figura 21.

Sistema Ácidos grasos - Aceite neutro - Metanol. 20°C. (Aceite de hígado de bacalao). - Ecuación de Bancroft para la isoterma.

dan a continuación:

$x_A/x_G$  20,0 11,65 6,09 2,31 0,995 0,668 0,432 0,116

$x_A/x_M$  0,112 0,252 0,416 0,672 1,335 1,915 2,47 4,64

y la representación gráfica en escala logarítmica en la figura 21.

La curva resultante parece consistir en la unión de dos diferentes.

En estas dos últimas ecuaciones se ha tomado como  $x_G$  y  $x_M$  las composiciones en aceite neutro y metanol de los distintos puntos de la isoterma sin distinguir si estaban a uno u otro lado del punto crítico. En lo sucesivo, al tratar de estas correlaciones se hará también lo mismo.

#### Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol (25°C).

Las interpolaciones gráficas se dan en la figura 22.

Ecuación de Nernst generalizada.-Se representa en la figura 23.

Resulta una línea ligeramente curva.

Ecuación de Bancroft.-Los valores son los siguientes:

$x_A/x_G$  0,0973 0,172 0,233 0,371 0,462

$y_A/y_M$  0,0673 0,111 0,153 0,243 0,310

y la representación en coordenadas logarítmicas está dada en la figura 24. Se obtiene una línea recta cuya ecuación es

$$\frac{y_A}{y_M} = \left( \frac{x_A}{x_G} \right)^{1,000} = 0,909$$

Ecuación de Bachman.-En la tabla siguiente se dan los valores obtenidos:

$x_G$  0,972 0,874 0,803 0,755 0,653 0,595

$y_M$  1,000 0,936 0,898 0,862 0,784 0,736

$x_G/x_M$  0,972 0,933 0,895 0,877 0,834 0,809

y la gráfica correspondiente, dada en la figura 25, demuestra que se obtiene una recta de ecuación  $x_G = 2,33 x_M/y_M + 0,34$ .

Ecuación de Othmer y Tobías.-Los valores que se obtienen son:

$\frac{1-x_G}{x_G}$  0,144 0,245 0,325 0,532 0,680

$\frac{1-y_M}{y_M}$  0,068 0,114 0,160 0,277 0,359

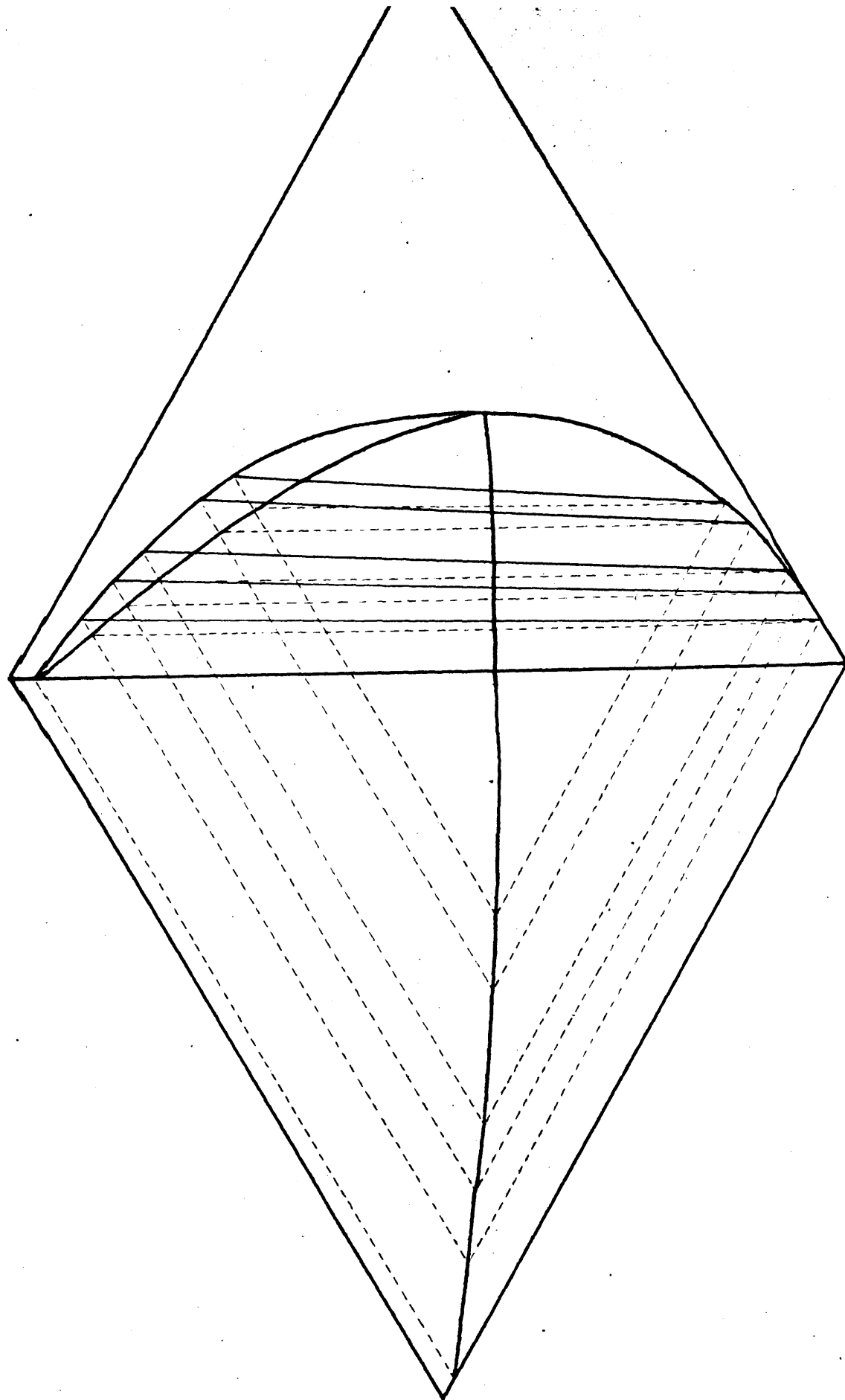


Figura 22.

Sistema Ácidos grasos - Aceite neutro - Metanol. 25°C. (Aceite de hígado de bacalao). - Correlación gráfica de datos de equilibrio.

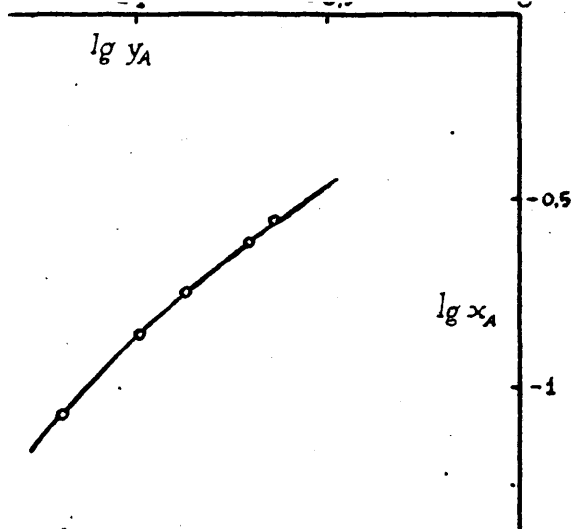


Figura 23.  
Ecuación de Nernst generalizada.

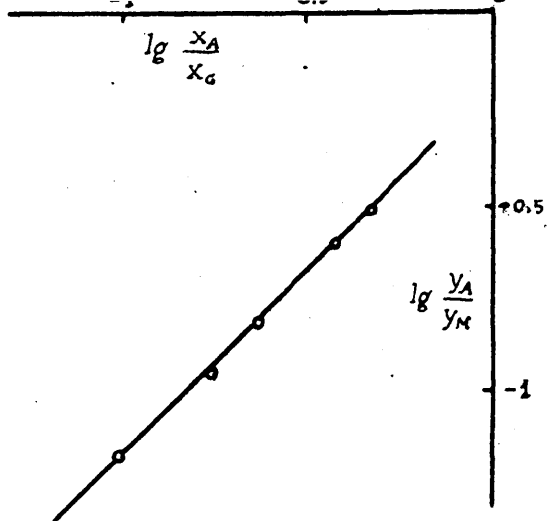


Figura 24.  
Ecuación de Bancroft.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 25°C.  
Aceite de hígado de bacalao.

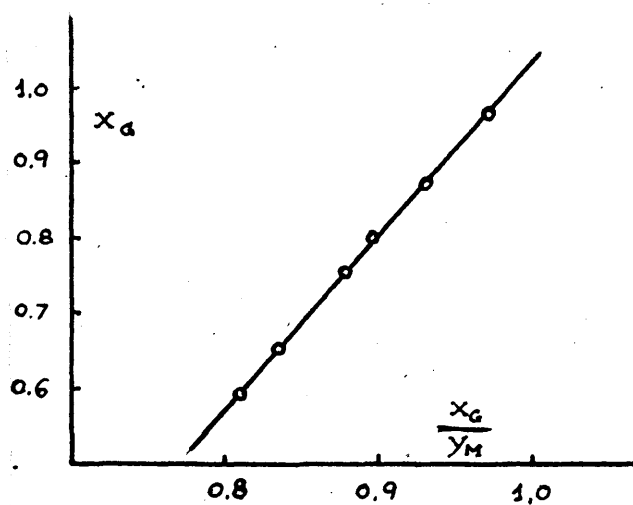


Figura 25.  
Ecuación de Bachman.

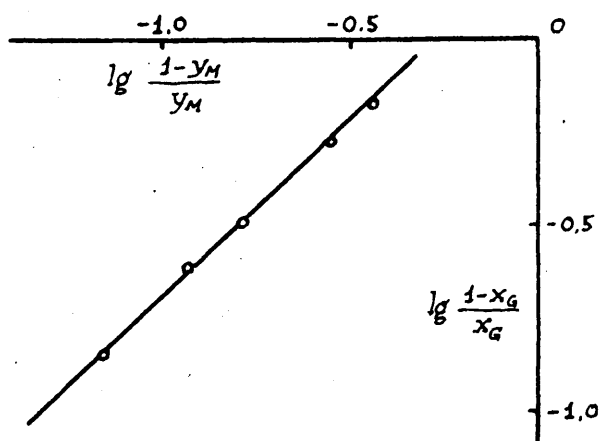


Figura 26.  
Ecuación de Othmer.

y la representación en escala logarítmica se da en la figura 26.

La línea recta hallada tiene por ecuación

$$\frac{1 - y_M}{y_M} = \left( \frac{1 - x_G}{x_G} \right)^{1,071} \cdot 0,562$$

Ecuación de Tarasenkov.-Los resultados que se obtienen son:

$\varepsilon_1$	$\varepsilon_1 y$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_2 x$	$\varepsilon_1 y - \varepsilon_2 x$	$y - x$	k
0,085	0,0053	0,968	0,0822	-0,0769	-0,022	3,49
0,124	0,0124	0,945	0,1305	-0,1181	-0,038	3,11
0,154	0,0204	0,930	0,1637	-0,1433	-0,044	3,25
0,225	0,0439	0,882	0,2135	-0,1696	-0,047	3,60
0,265	0,0604	0,850	0,2338	-0,1734	-0,047	3,68

La ecuación se cumple bastante bien.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.-La tabla siguiente expresa los valores obtenidos:

$x_G$	0,851	0,730	0,614	0,504	0,384	0,263	0,163	0,065	0,020
$x_M$	0,047	0,078	0,115	0,176	0,266	0,378	0,494	0,648	0,782

que representados en la figura 27 muestran que dicha ecuación no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.-Los valores que se obtienen son:

$x_A/x_G$	0,120	0,263	0,442	0,631	0,912	1,365	2,11	4,42	9,92
<del><math>x_M/x_A</math></del>	2,17	2,46	2,35	1,805	1,315	0,951	0,695	0,444	0,254

y la curva que se obtiene se da en la figura 28.

#### Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Metanol (30°C).

Correlación de rectas de reparto.

La interpolación por métodos gráficos está dada en la figura 29.

Ecuación de Nernst generalizada.-La representación en escala logarítmica, dada en la figura 30, demuestra que se obtiene una recta de ecuación

$$y_A = 0,272 x_A^{1,087}$$

Ecuación de Bancroft.-La tabla siguiente representa los valores que se obtienen:

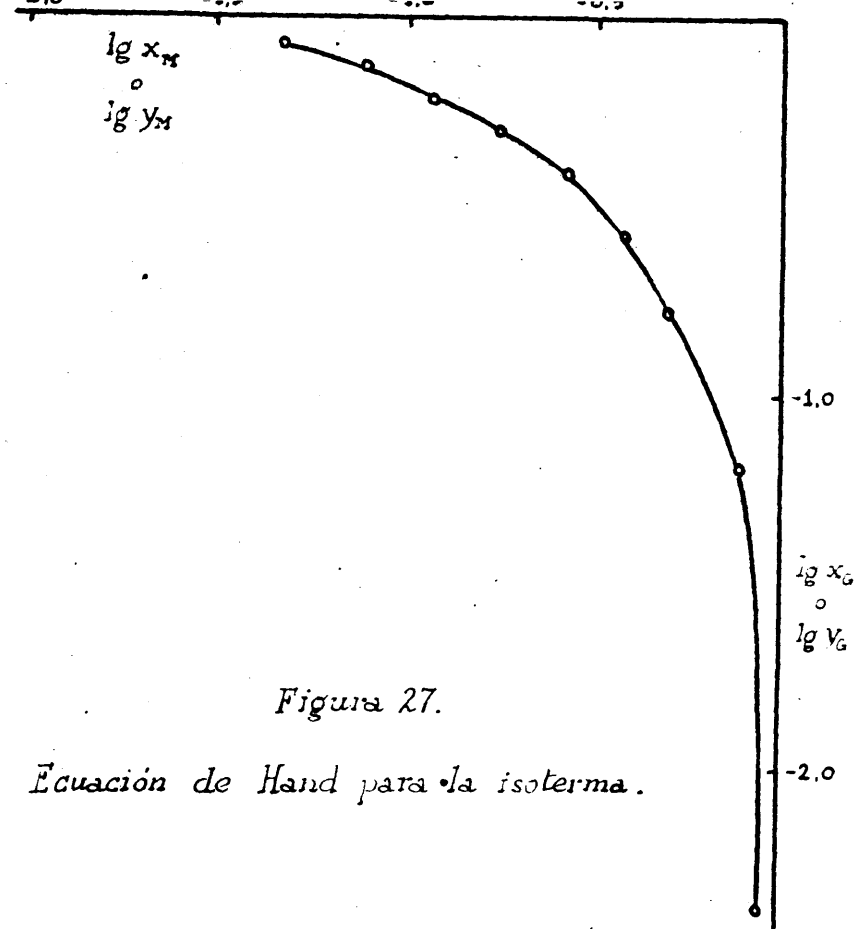


Figura 27.

Ecuación de Hand para la isoterma.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol.-25°C.  
Aceite de hígado de bacalao.

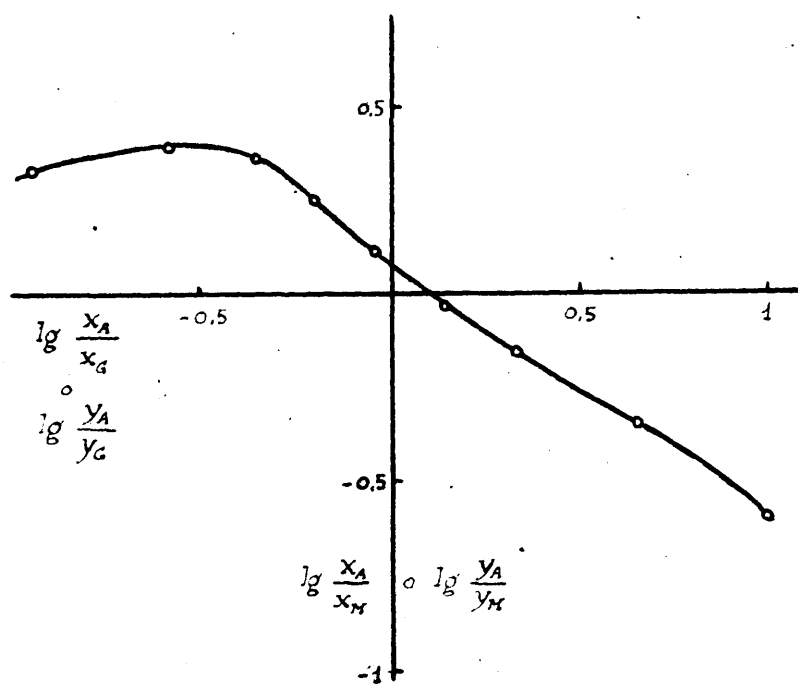


Figura 28.

Ecuación de Bancroft para la isoterma.

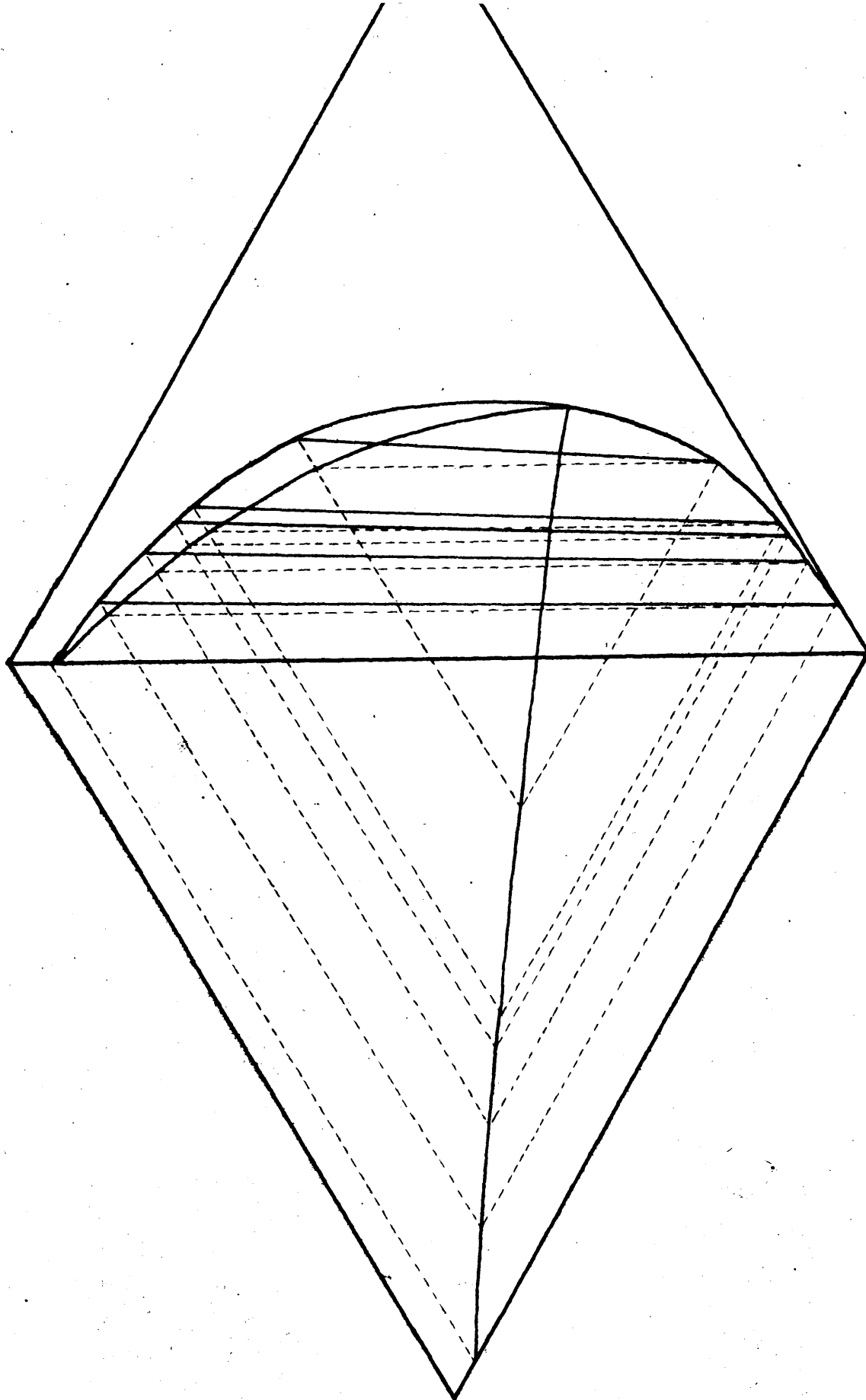


Figura 29.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 30°C. (Aceite de hígado de bacalao).-Correlación gráfica de datos de equilibrio.

$x_A/x_G$  0,1028 0,1971 0,2665 0,311 0,588

$y_A/y_M$  0,0744 0,1418 0,1893 0,2197 0,373

y la representación logarítmica de la figura 31 muestra que la ecuación no se cumple.

Ecuación de Bachman.-Los resultados obtenidos son:

$x_G$  0,952 0,856 0,771 0,716 0,681 0,511

$y_M$  0,999 0,926 0,868 0,830 0,806 0,697

$\frac{x_G}{y_M}$  0,952 0,925 0,889 0,863 0,846 0,734

La representación gráfica, figura 32, demuestra que no se obtiene una línea recta.

Ecuación de Othmer y Tobías.-Los valores hallados se dan a continuación:

$\frac{1 - x_G}{x_G}$  0,1680 0,297 0,397 0,468 0,958

$\frac{1 - y_M}{y_M}$  0,0800 0,1519 0,2045 0,2407 0,435

y la representación en escala logarítmica, figura 33, muestra que se obtiene una ~~línea~~ ligeramente curva.

Ecuación de Tarasenkoy.-La siguiente tabla da los valores obtenidos:

$\varepsilon_1$	$\varepsilon_1 y$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_2 x$	$\varepsilon_1 y - \varepsilon_2 x$	$y - x$	k
0,098	0,0067	0,825	0,0726	-0,0659	-0,019	3,47
0,152	0,0187	0,894	0,1358	-0,1171	-0,029	4,04
0,191	0,0300	0,904	0,1726	-0,1426	-0,034	4,19
0,211	0,0373	0,928	0,1967	-0,1594	-0,035	4,56
0,338	0,0879	0,959	0,2876	-0,1997	-0,040	4,99

La ecuación no se cumple.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.-Los resultados obtenidos son:

$x_G$  0,009 0,019 0,060 0,169 0,311 0,478 0,604 0,726 0,836 0,952

$x_M$  0,880 0,786 0,658 0,497 0,344 0,202 0,132 0,088 0,066 0,046

que representados en escala logarítmica, figura 34, demuestran que



-1,0

 $\lg x_A$ 

-0,5

-1,0

 $\lg \frac{x_A}{x_G}$ 

-0,5

-0,5

 $\lg \frac{y_A}{y_M}$ 

-1,0

 $\lg y_A$ 

-1,0

Figura 30.

Ecuación de Nernst generalizada.

Figura 31.

Ecuación de Bancroft.

Sistema Acidos grasos - Aceite neutro - Metanol. 30°C.

Aceite de hígado de bacalao.

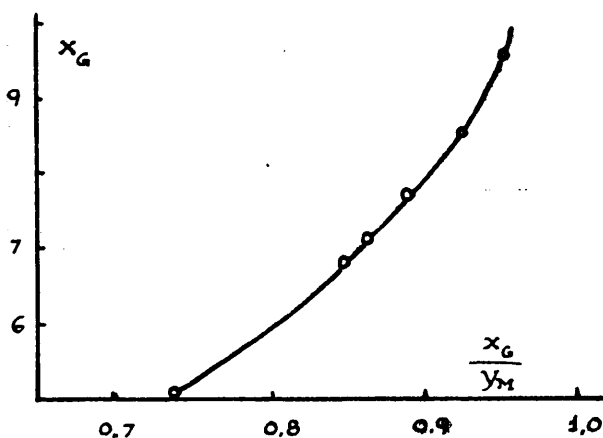


Figura 32.

Ecuación de Bachman.

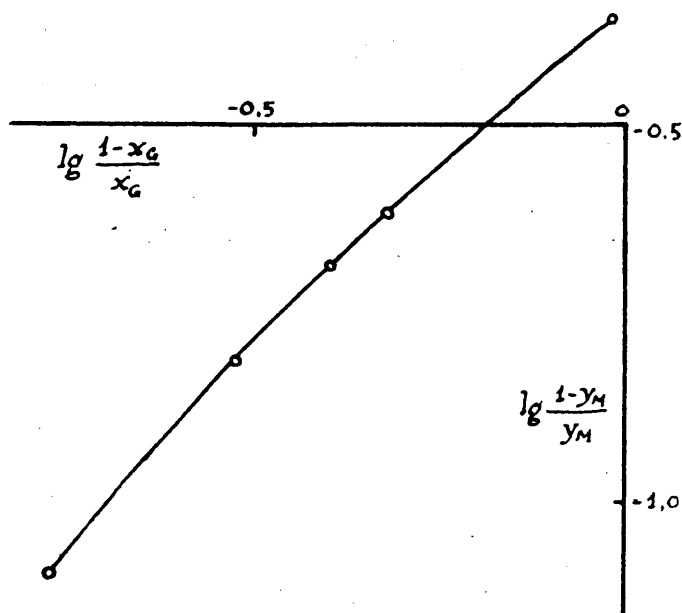


Figura 33.

Ecuación de Othmer.

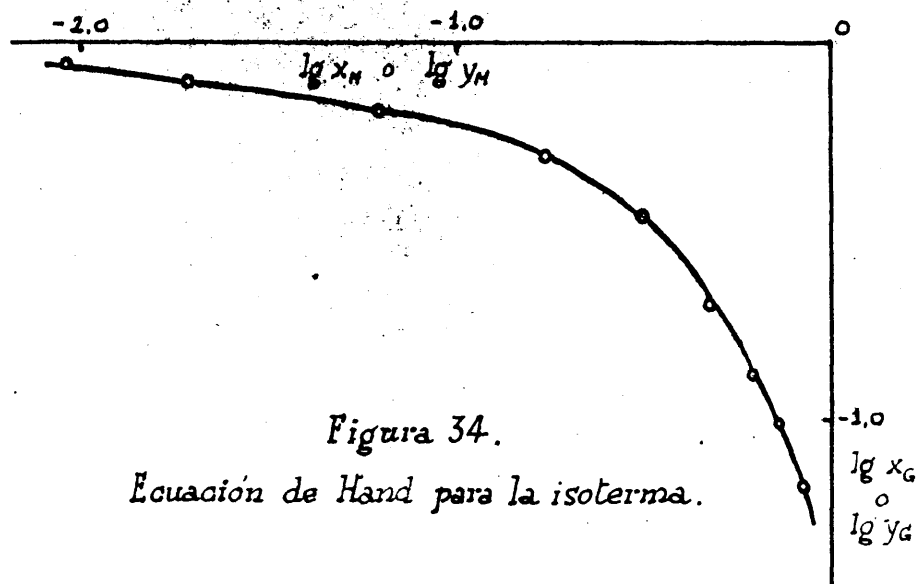


Figura 34.  
Ecuación de Hand para la isoterma.

Sistema Ácidos grasos - Aceite neutro - Metanol. 30°C.  
Aceite de hígado de bacalao.

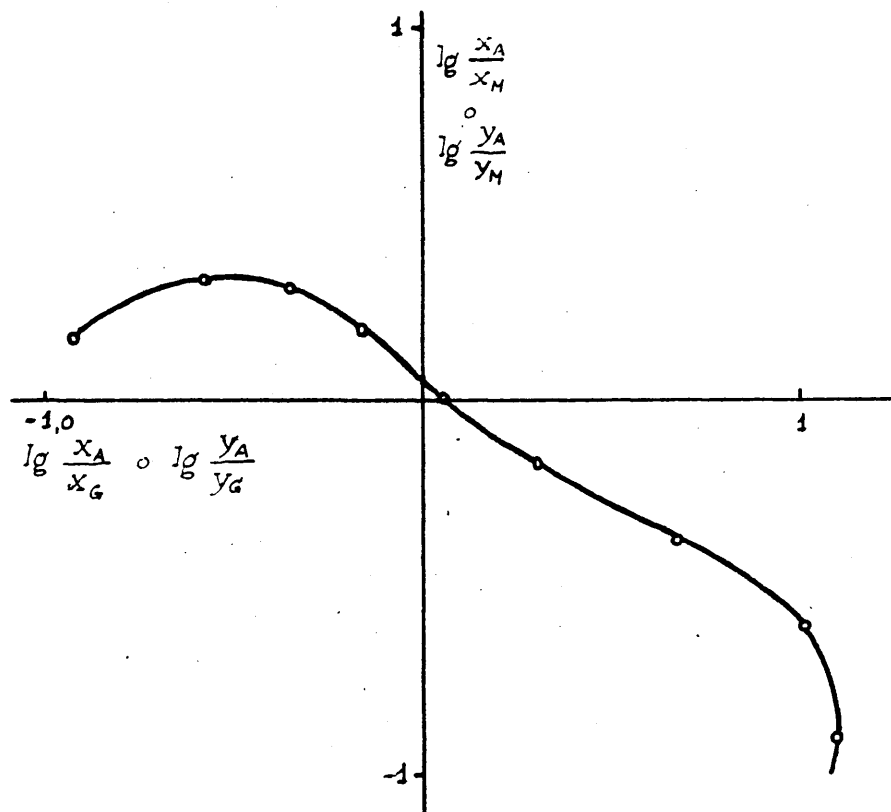


Figura 35.  
Ecuación de Bancroft para la isoterma.

no se cumple exactamente.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.-Los valores hallados se dan a continuación:

$x_A/x_G$  12,31 10,26 4,70 1,97 1,110 0,668 0,437 0,256 0,117 0,002

$x_A/x_M$  0,1265 0,248 0,428 0,669 1,001 1,580 2,000 2,11 1,485 0,043

y en la representación gráfica en coordenadas logarítmicas, vease la figura 35, se obtiene una curva.

#### Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Etanol (25°C).

Correlación de rectas de reparto.

El método gráfico de interpolación se da en la figura 36.

Ecuación de Nernst generalizada.-La figura 37, en que se representan los resultados obtenidos, demuestra que no puede aplicarse a este sistema.

Ecuación de Bancroft.-Los valores obtenidos son:

$x_A/x_G$  0,0169 0,0227 0,0465 0,0781 0,193 0,269

$y_A/y_E$  0,0178 0,0253 0,0520 0,0942 0,213 0,290

La representación en coordenadas logarítmicas, figura 38, demuestra que se cumple la ecuación

$$\frac{y_A}{y_M} = 1,12 \frac{x_A}{x_G}$$

Ecuación de Bachman.-En la tabla siguiente se dan los datos necesarios:

$x_G$  0,913 0,889 0,880 0,840 0,794 0,648 0,568

$y_E$  0,970 0,953 0,947 0,923 0,881 0,717 0,620

$x_G/y_E$  0,940 0,933 0,930 0,911 0,901 0,904 0,917

la representación gráfica, en la figura 39, demuestra que la ecuación no se cumple ni siquiera aproximadamente.

Ecuación de Othmer y Tobías.-Los valores hallados son

$\frac{1 - y_E}{y_E}$  0,0493 0,0559 0,0834 0,1351 0,394 0,612

$\frac{1 - x_G}{x_G}$  0,1249 0,1365 0,1904 0,260 0,543 0,762

a representación gráfica, en escala logarítmica, figura 40, demuestra que se cumple la ecuación

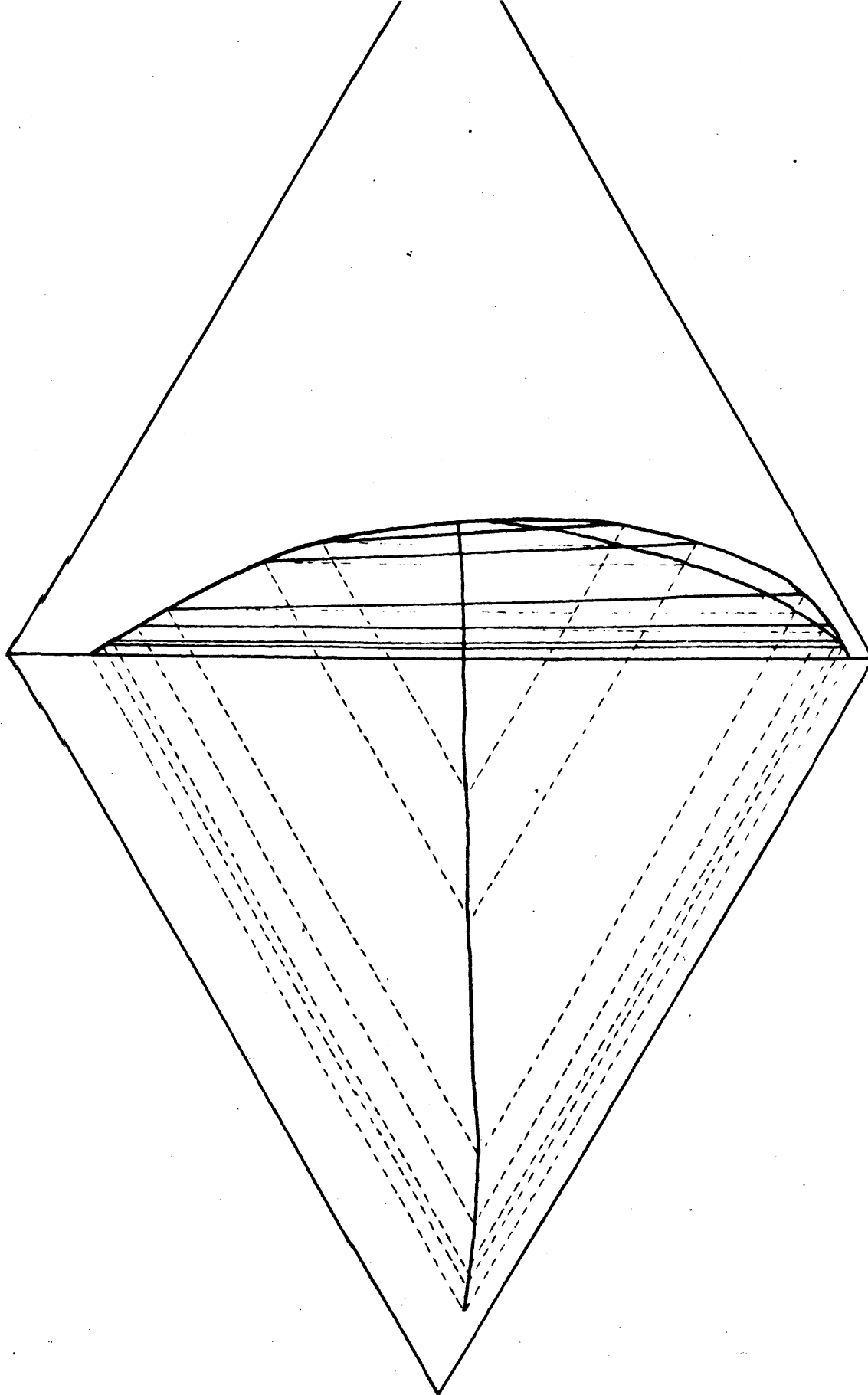


Figura 36.

Sistema Ácidos grasos - Aceite neutro - Etanol. 25°C. (Aceite de hígado de bacalao). - Correlación gráfica de datos de equilibrio.

-1.5 -1 -0.5

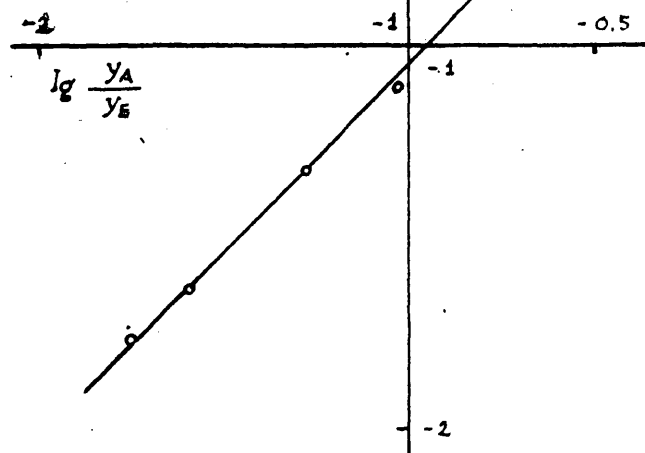


Figura 37.

Ecuación de Nernst generalizada.

Figura 38.

Ecuación de Bancroft.

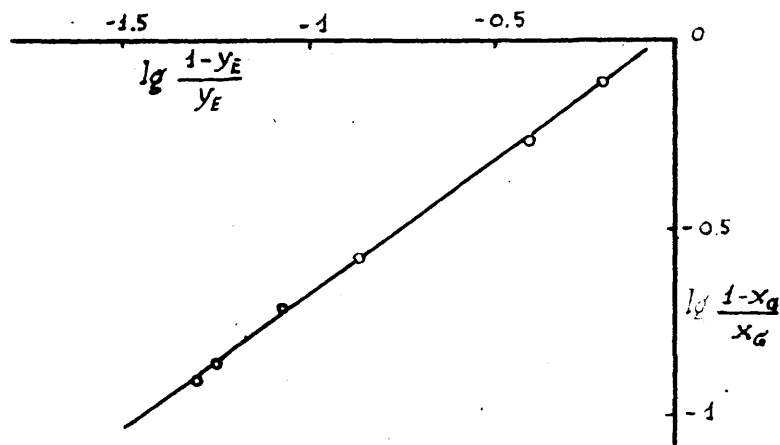


Figura 40.

Ecuación de Othmer.

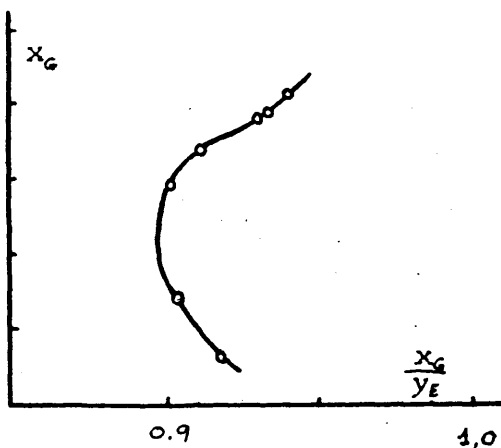


Figura 39.

Ecuación de Bachman.

$x_G \cdot \lg y_E - 1.0$  -0.5

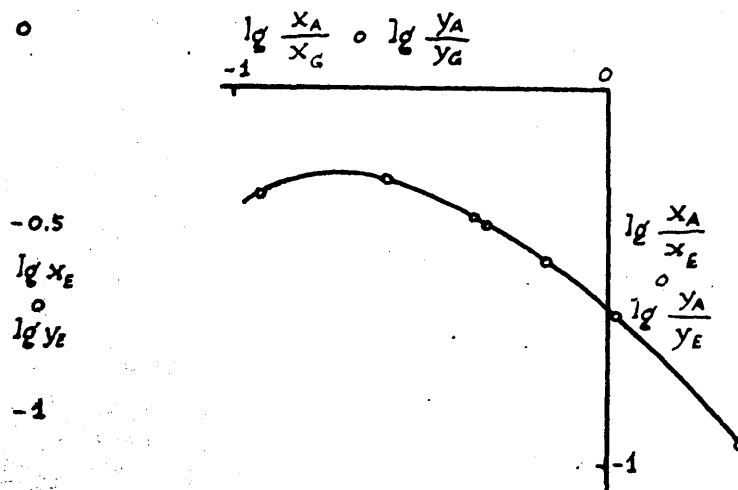


Figura 41.

Ecuación de Hand para la isoterma.

Figura 42.

Ecuación de Bancroft para la

$$\frac{1 - y_E}{y_E} = 0,892 \left( \frac{1 - x_G}{x_G} \right)^{1,396}$$

Ecuación de Tarasenkov.--Los resultados se dan a continuación:

$m_2$	$m_2 y$	$m_1$	$m_1 x$	$m_2 y - m_1 x$	$y - x$	K
0,896	0,0152	0,039	0,0006	0,0146	0,002	7,30
0,888	0,0213	0,041	0,0008	0,0205	0,004	5,13
0,859	0,0412	0,053	0,0025	0,0387	0,009	4,30
0,824	0,0684	0,079	0,0065	0,0619	0,021	2,95
0,711	0,1088	0,206	0,0315	0,0773	0,028	2,76
0,646	0,1161	0,289	0,0520	0,0641	0,027	2,38

La ecuación no se cumple.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Bernst generalizada.--Los datos son:

$x_G$	0,942	0,741	0,596	0,420	0,395	0,276	0,162	0,043	0,030
$x_E$	0,087	0,178	0,258	0,399	0,423	0,538	0,670	0,861	0,970

y la representación gráfica, en escala logarítmica, dada en la figura 41, demuestra que la ecuación no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.--A continuación se dan los valores calculados:

$x_A/x_E$	0,0115	0,515	0,578	0,454	0,433	0,346	0,2505	0,1114
$x_A/x_G$	0,0011	0,1188	0,248	0,431	0,463	0,674	1,038	2,23

El gráfico correspondiente, en coordenadas logarítmicas, (figura 42) demuestra que la ecuación no se cumple.

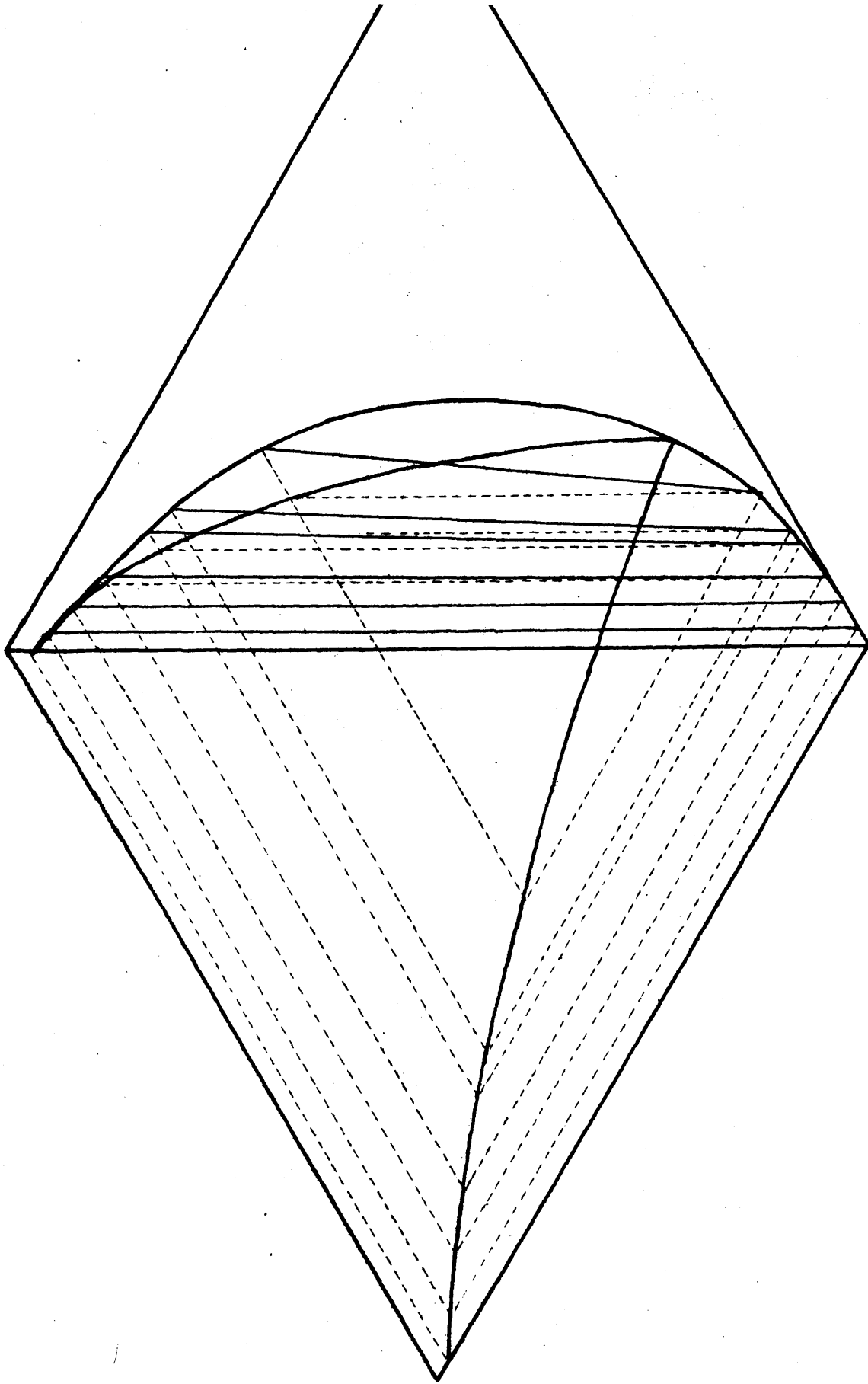
Sistema Ácidos grasos--Aceite neutro--Alcohol etílico de 93,1°.

25°C.

En este sistema, por las razones antes expuestas, no se han determinado ni las rectas de reparto ni todos los puntos de la isoterma, por lo cual no es posible hallar correlaciones entre los datos.

Aceite de hígado de merluza.

Los sistemas que a continuación se consideran, han sido obte-



*Figura 43.*

*Sistema Acidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 25°C. (Aceite de hígado de merluza).- Correlación gráfica de datos de equilibrio.*

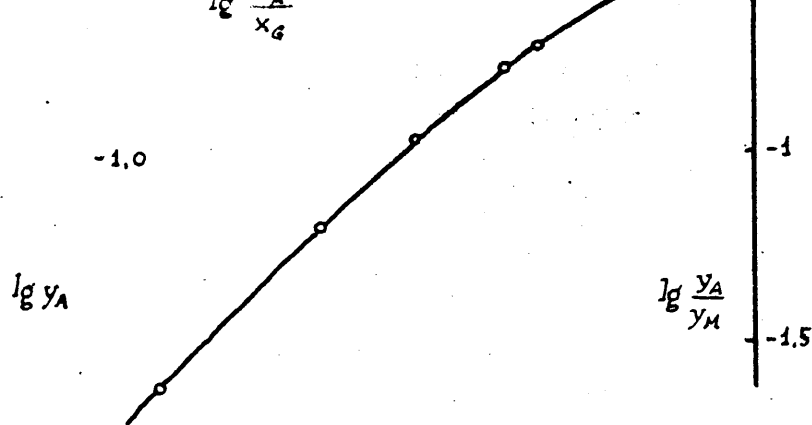


Figura 44.

ión de Nernst generalizada.

Figura 45.

Ecuación de Bancroft.

Sistema Ácidos grasos- Aceite neutro- Metanol. 25°C. (Aceite de hígado de merluza.

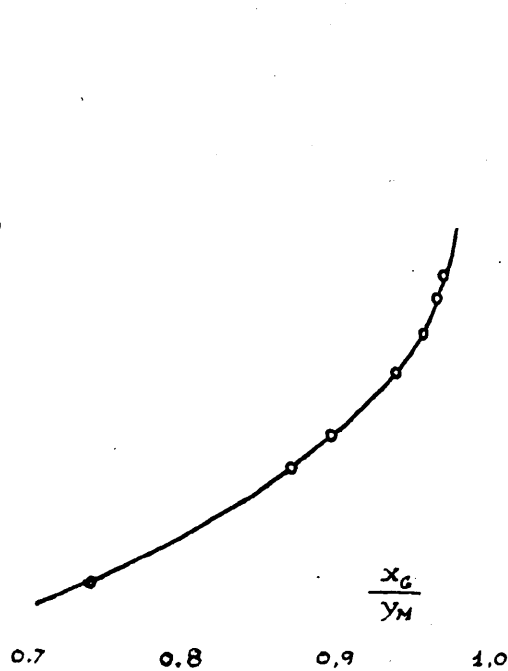


Figura 46.

Ecuación de Bachman.

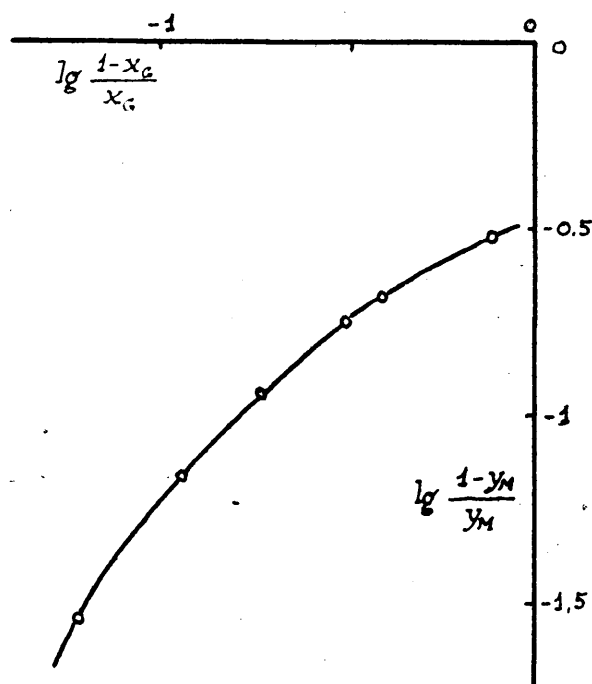


Figura 47.

Ecuación de Othmer.



## Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.-Los valores son los siguientes

$x_G$  0,961 0,843 0,722 0,599 0,468 0,345 0,180 0,071 0,018 0,005

$x_M$  0,029 0,054 0,089 0,139 0,213 0,317 0,491 0,648 0,786 0,897

La representación gráfica, en coordenadas logarítmicas, figura 48, demuestra que la ecuación no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.-Los datos se dan en la tabla siguiente:

$x_A/x_M$  0,345 1,905 2,120 1,888 1,500 1,070 0,672 0,431 0,248 0,109

$x_A/x_G$  0,0104 0,122 0,26 0,437 0,681 0,980 1,830 3,93 10,84 19,58

y la gráfica correspondiente, figura 49, muestra una curva análoga a la obtenida en otros sistemas.

### Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Etanol (25°C).

#### Rectas de reparto.

Los métodos gráficos se dan en la figura 50.

Ecuación de Nernst generalizada.-Está representada en la figura 51. No se cumple para este sistema.

Ecuación de Bancroft.-Los valores se dan en la tabla siguiente:

$x_A/x_G$  0,0545 0,1112 0,1582 0,1700 0,339

$y_A/y_E$  0,0666 0,1425 0,2085 0,224 0,467

La representación gráfica en coordenadas logarítmicas, figura 52, muestra que se cumple la ecuación

$$\frac{y_A}{y_E} = 0,556 \left( \frac{x_A}{x_G} \right)^{1,076}$$

Ecuación de Bachman.-Los valores son:

$x_G$  0,902 0,844 0,783 0,728 0,712 0,532

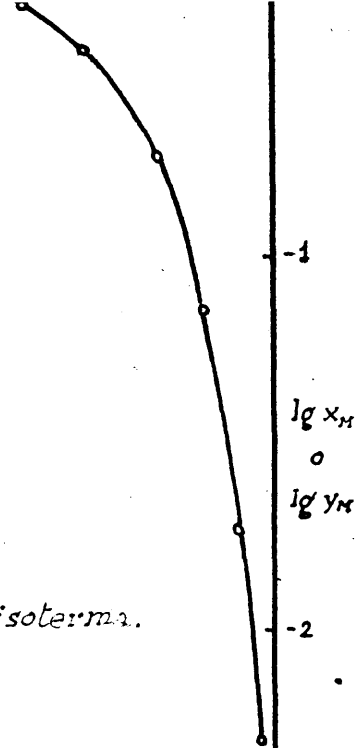
$y_E$  0,981 0,899 0,814 0,734 0,714 0,448

$x_G/y_E$  0,920 0,939 0,962 0,993 0,997 1,187

En la representación gráfica, figura 53, se obtiene una curva.

Ecuación de Othmer y Tobías.-Se encuentran los siguientes resultados:

Figura 48.  
Ecuación de Hand para la isoterma.



Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Metanol. 25°C. Aceite de hígado de merluza.

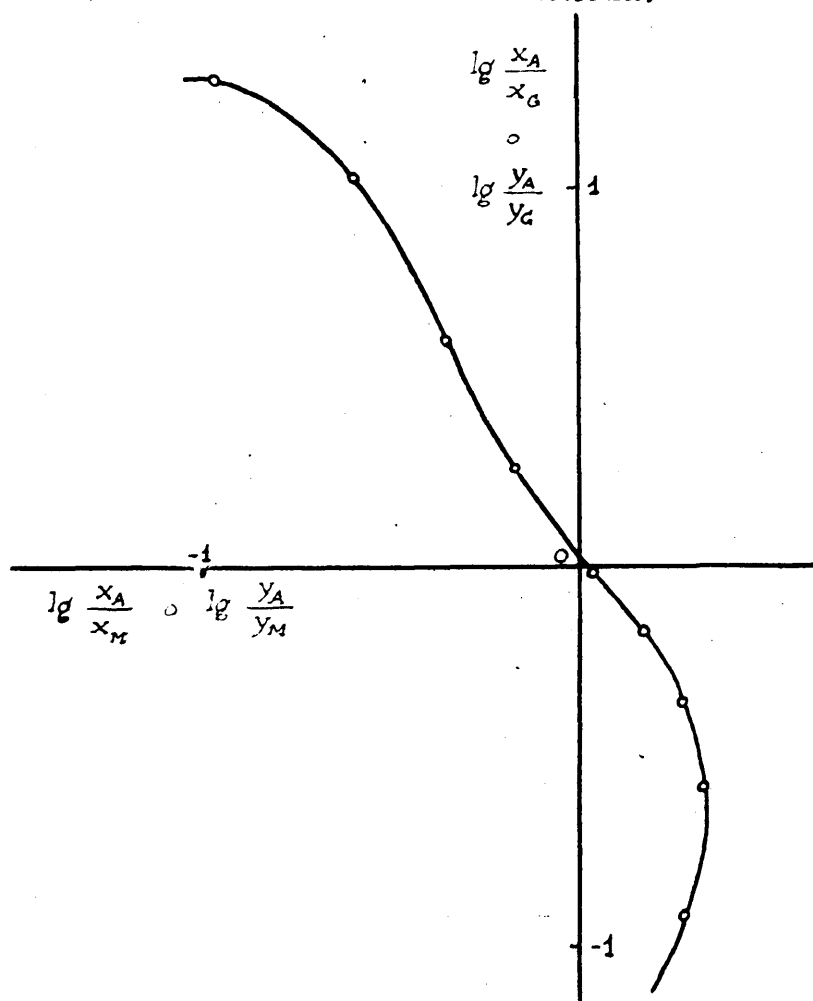
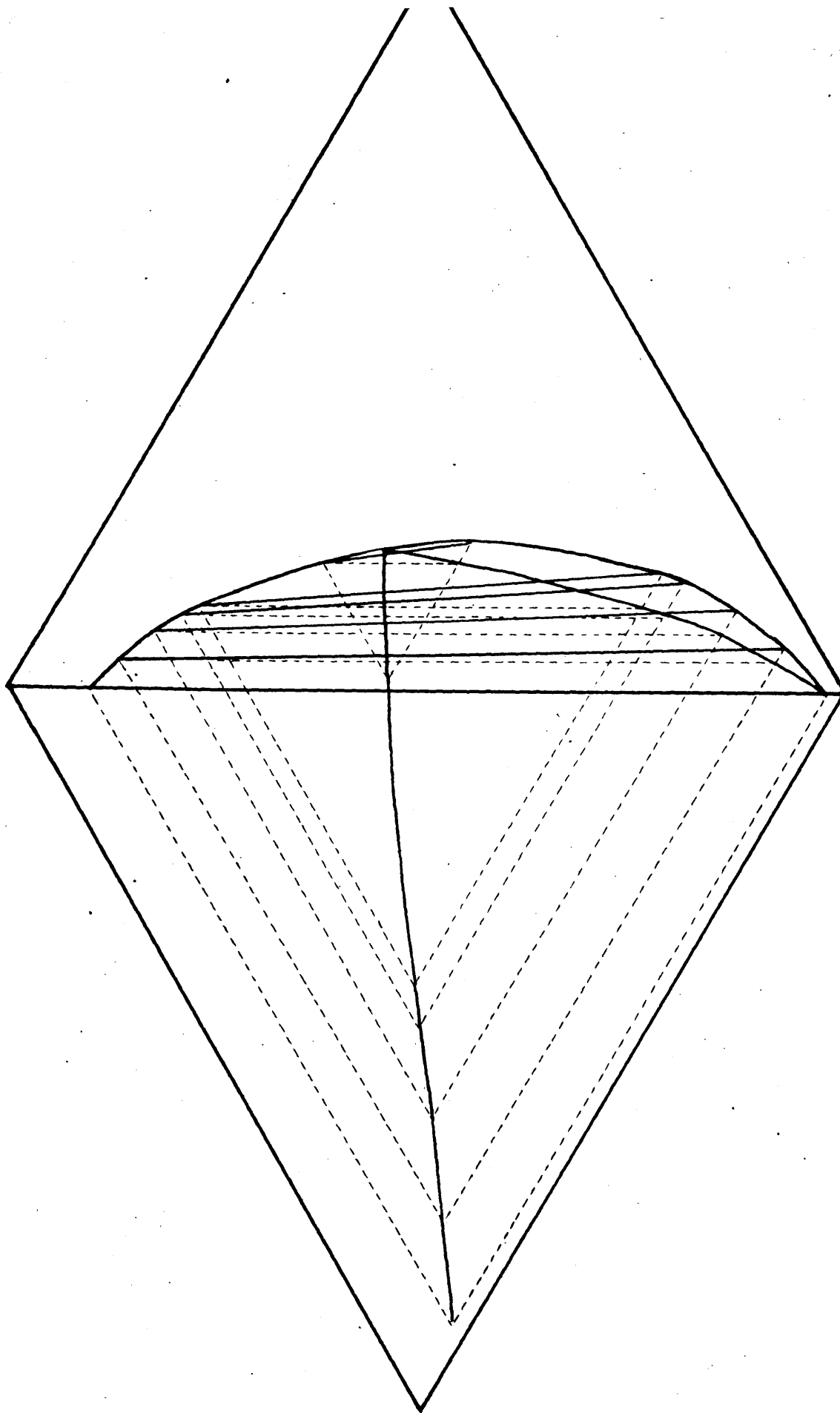


Figura 49.  
Ecuación de Bancroft para la isoterma.



*Figura 50.*

*Sistema Ácidos grasos - Aceite neutro - Etanol. 25°C. (Aceite de hígado de merluza). - Correlación gráfica de datos de equilibrio.*

$$\frac{1 - y_E}{y_E} \quad 0,1125 \quad 0,228 \quad 0,363 \quad 0,430 \quad 1,234$$

$$\frac{1 - x_G}{x_G} \quad 0,1848 \quad 0,277 \quad 0,374 \quad 0,404 \quad 0,881$$

La representación gráfica, figura 54, demuestra que no se cumple.

Ecuación de Tarasenkoy.-Los valores necesarios se dan a continuación:

$m_2$	$m_2 y$	$m_1$	$m_1 x$	$m_2 y - m_1 x$	$y - x$	K
0,870	0,0522	0,071	0,0033	0,0489	0,014	3,49
0,826	0,0959	0,127	0,0110	0,0849	0,029	2,93
0,791	0,1208	0,190	0,0218	0,0990	0,038	2,60
0,772	0,1304	0,230	0,0278	0,1026	0,048	2,14
0,621	0,1297	0,448	0,0807	0,0490	0,029	1,69

La ecuación no se cumple.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.-Los valores hallados se dan a continuación:

$$x_G \quad 0,895 \quad 0,779 \quad 0,608 \quad 0,556 \quad 0,478 \quad 0,343 \quad 0,053 \quad 0,009$$

$$x_E \quad 0,095 \quad 0,134 \quad 0,234 \quad 0,350 \quad 0,514 \quad 0,684 \quad 0,852 \quad 0,980$$

y están representados en la figura 55, pudiendo comprobarse que no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.-A continuación se dan los resultados del cálculo:

$$x_A/x_E \quad 0,1054 \quad 0,709 \quad 0,688 \quad 0,566 \quad 0,404 \quad 0,253 \quad 0,1114 \quad 0,0010$$

$$x_A/x_G \quad 0,0112 \quad 0,123 \quad 0,266 \quad 0,437 \quad 0,748 \quad 1,210 \quad 1,790 \quad 0,0526$$

La representación gráfica, figura 56, demuestra que no se cumple.

A continuación se da un resumen de las distintas correlaciones estudiadas para los distintos sistemas.

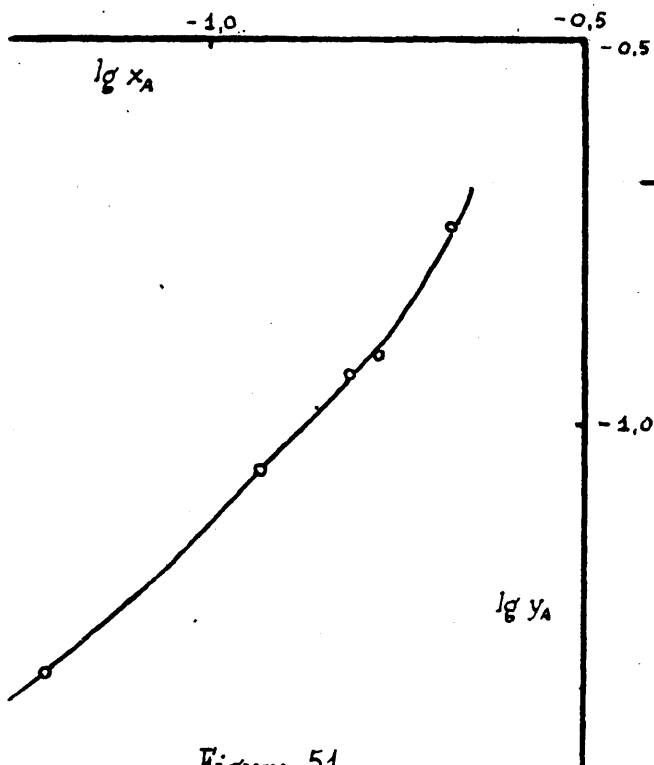


Figura 51.

Ecuación de Nernst generalizada.

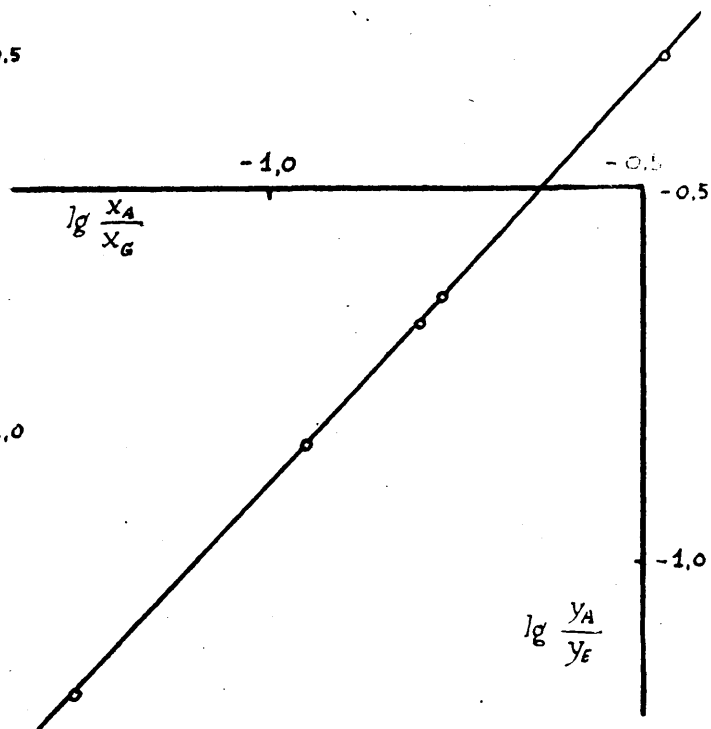


Figura 52.

Ecuación de Bancroft.

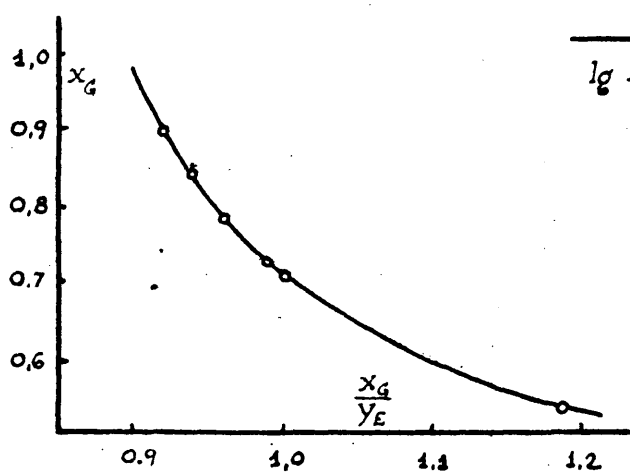


Figura 53.

Ecuación de Bachman.

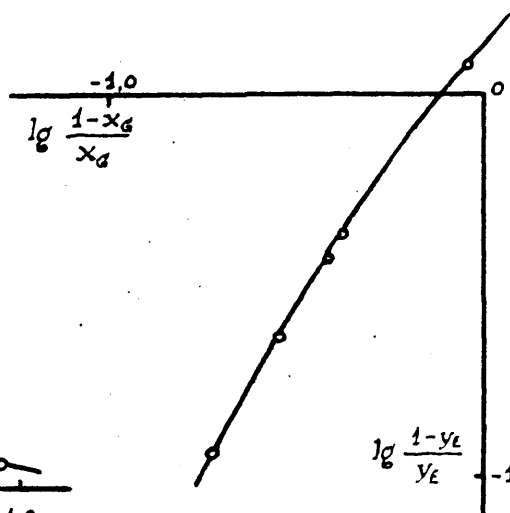


Figura 54.

Ecuación de Othmer.

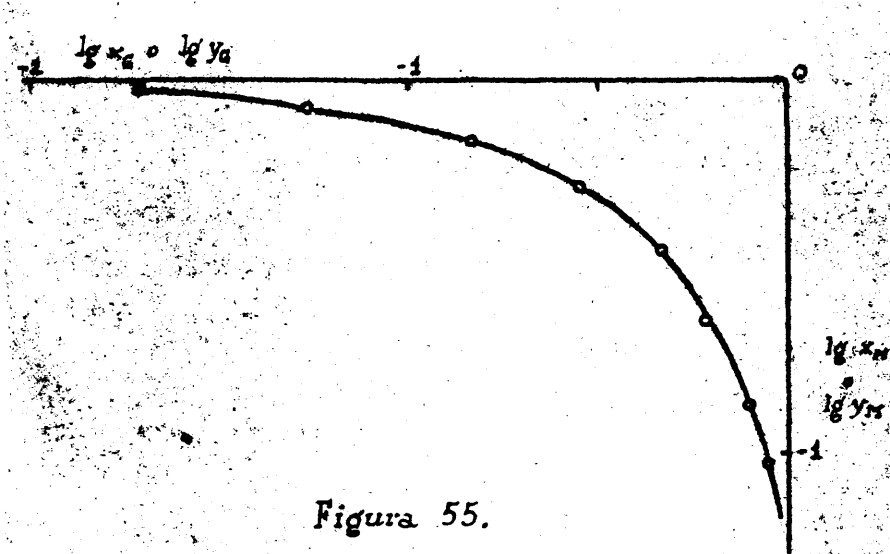


Figura 55.

Ecuación de Hand para la isoterma.

Sistema Ácidos grasos-Aceite neutro-Etanol. 25°C. Aceite de hígado de merluza.

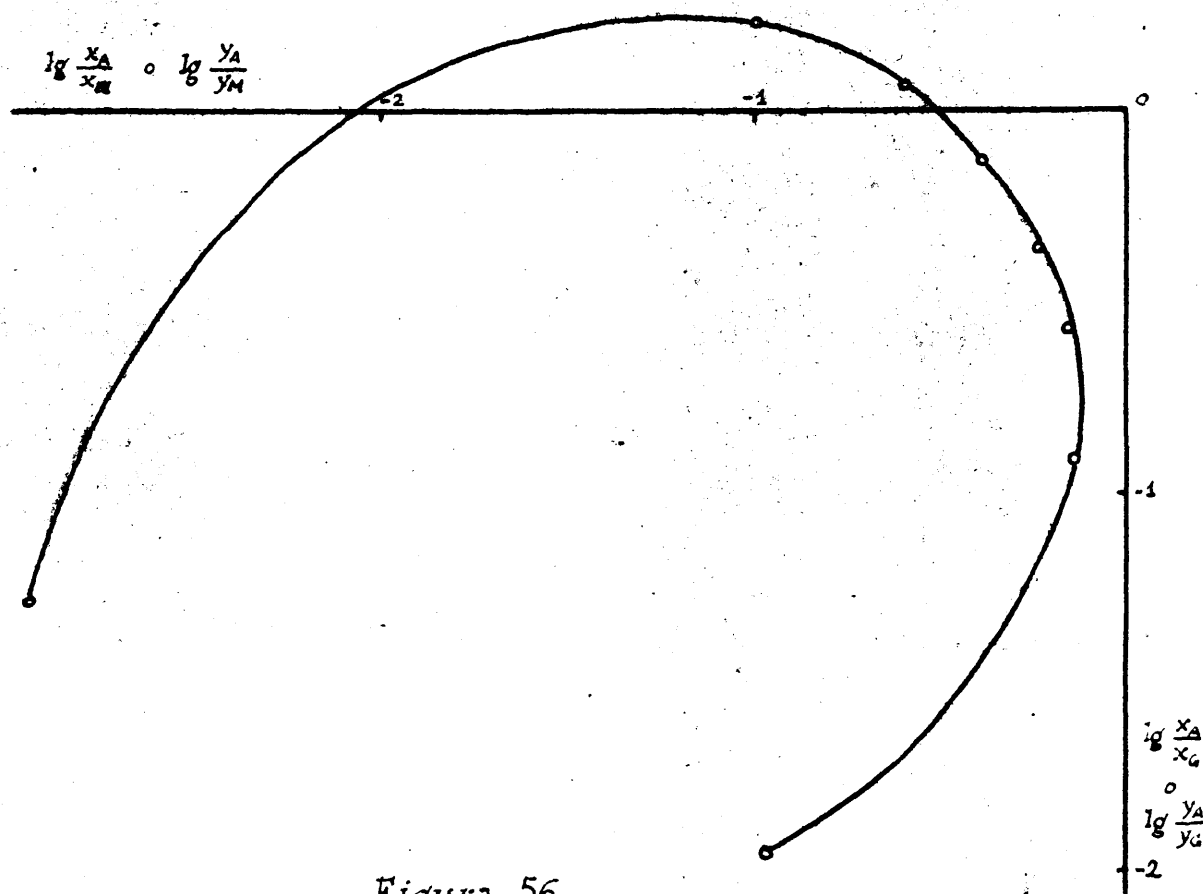


Figura 56.

Ecuación de Bancroft para la isoterma.

## Resumen de las correlaciones.

### Rectas de reparto.

Sistema	Hernst	Bancroft	Bachman	Ottmer	Tarasenkoy
1	Aprox.	Aprox.	Aprox.	Aprox.	M.
2	Aprox.	B.	B.	B.	R.
3	B.	M.	R.	Aprox.	M.
4	Aprox.	B.	M.	B.	M.
5	Aprox.	R.	M.	M.	M.
6	R.	B.	M.	Aprox.	M.

### Isoterma de saturación.

Sistema	Hernst gen.	Bancroft-Lincoln.
1	M.	M.
2	M.	M.
3	M.	M.
4	M.	M.
5	M.	M.
6	M.	M.

Sistemas	Clase de aceite	Componentes grasos	Disolv.	Temp. °C.
1	Hígado de bacalao	Acidos grasos-Ac.neut.	Metanol	20
2	id	id	id	25
3	id	id	id	30
4	id	id	Etanol	25
5	Hígado de merluza	id	Metanol	25
6	id	id	Etanol	25

Aprox. significa que la ecuación se cumple aproximadamente.

M. id e id no se cumple.

R. id id se cumple regularmente.

## SISTEMAS INSAPONIFICABLES - ACEITE NEUTRO - DISOLVENTE

## SEGUNDA PARTE

## SISTEMAS INSAPONIFICABLE - ACEITE NEUTRO - DISOLVENTE .

La obtención de los aceites y grasas se hace

a partir de los aceites crudos, los cuales se preparan

conviniendo al mismo y a la vez en la industria.

El método más común para la obtención de los aceites crudos

es el método de extracción con solventes orgánicos.

En este método se utiliza un solvente orgánico que se

mezcla con el aceite crudo y se calienta a una temperatura

de 50 a 60 grados Celsius para facilitar la extracción.

Después de la extracción, el solvente se separa del aceite

por destilación y el aceite se purifica por filtración.

El método de extracción con solventes orgánicos es el más

común para la obtención de los aceites crudos.



mente todas las condiciones que en él intervienen a fin de aumentar el rendimiento y de hacerlo lo más rápido y económico posible. Para ello en vez del disolvente usado generalmente para la sosa o la potasa, alcohol etílico, se han propuesto otros diversos, se han probado mezclas de disolventes y se han usado distintas temperaturas. Más, aparte de las pequeñas ventajas que cada modificación aporta, todas ellas presentan el inconveniente de necesitar la saponificación y de aumentar bastante el coste y el equipo necesarios.

Así, la patente americana 634.760 aconseja la saponificación directa de los lípidos antes de la extracción del aceite. Las patentes americanas 1.879.734 y 2.347.565 preconizan el uso de la acetona en vez del alcohol ya que la saponificación es más rápida a temperatura ordinaria y llega a ser completa, los jabones sódicos son insolubles en ella y las vitaminas son totalmente solubles; las patentes americanas 1.984.858 y 2.400.101 tratan en contracorriente la solución jabonosa resultante de la saponificación del aceite con dicloroetileno. La patente francesa 767.191 y la americana 2.347.565 efectúan la saponificación a 60° y 100° respectivamente. Otras veces lo que se hace es una saponificación parcial, como aconsejan las patentes americanas 2.412.766 y 2.380.410, selectiva (Patente americana 2.404.618) o con un álcali no saponificante (Patente americana 2.415.301) y tratamiento posterior con un disolvente extractor.

Otras patentes cubren la adición de determinadas sustancias durante la saponificación, tal como azúcares, cetonas, gomas, etc, (Patentes británicas 558.820 y 555.447, y americanas 2.380.408-10, 2.380.413-14 y 2.389.955) y otras realizan la esterificación por diversos medios. Así, la patente americana 2.410.590 lo hace con amidas primarias y secundarias y aún con bases de amonio cuaternario,

Los inconvenientes antes expuestos han movido a la búsqueda de otros procedimientos mediante los cuales se pueda llegar a los concentrados más fácilmente. Se ha hecho uso de la propiedad

de las vitaminas de ser adsorbidas preferentemente y así, la patente americana 2.347.461 preconiza la agitación del aceite por medio de aire con un fosfato de un metal polivalente, filtrar y levigar el fosfato con un disolvente que despues se evapora. Esta propiedad ha sido comprobada por Brocklesby (35) ya que se ha demostrado que los aceites ricos en vitaminas y refinados por álcalis pierden parte de su actividad vitamínica a causa de la tendencia de los jabones formados a adsorberlas. De manera análoga, Talbott (Patente británica 561.179), recomienda la agitación de los, aceites a presión reducida con jarabe de azúcar para formar una emulsión en la que está contenida la mayor parte de las vitaminas.

A causa de su diferente composición, las vitaminas tienen volatilidades distintas de las de los glicéridos y ácidos grasos, por lo cual se ha pensado en separarlas por destilación. Ya que el orden de magnitud entre todas las volatilidades es análogo, es preciso operar a un alto grado de vacío,  $10^{-2}$  hasta  $10^{-6}$  mm Hg, lo cual constituye la técnica de la llamada destilación molecular, que ha dado buenos resultados en su aplicación a este problema.

Modernamente, se ha comenzado a aplicar la extracción por disolventes empleando una diversidad de estos y aún mezclas de compuestos con diferentes propiedades. Los métodos, la mayoría de ellos, cubiertos por patentes, se distinguen entre sí por el disolvente empleado, la temperatura o intervalo de temperatura en que se opera y la forma del tratamiento.

Los disolventes empleados son muy variados predominando los alcoholes. El metanol puro o mezclado con agua es preconizado por las patentes británica 441.545 y americanas 2.347.460 y 2.380.409. El etanol, generalmente acuoso, fué el más usado en los comienzos de este método y así figura en las patentes alemanas 484.993; 492.281 y 560.146, británica 441.545 y americanas 2.347.460; 1.678.454; 2.356.382 y 2.380.409. En ocasiones se usa alcohol acidificado (Patente alemana 492.281). El alcohol isopropílico ha sido



tiene algo de metanol), formandose dos capas, la inferior que contiene el aceite disuelto en el sulfuro de carbono y la superior, del alcohol, que contiene la mayor parte de los componentes no glicéridos. Una patente análoga (P. Japonesa 109.730) usa hidrocarburos clorados tales como tricloroetileno y dicloroetano simétrico en vez del sulfuro de carbono y metanol o metanol con una pequeña cantidad de etanol en lugar de éste.

La patente británica 441.545 describe la obtención de vitaminas a partir de los hígados de pescado, tratandolos con un disolvente de las grasas, tal como benceno, acetona, bencina, tricloroacetona, diclorobenceno, etc y un monoalcohol alifático, el cual separa las vitaminas de la fracción insaponificable, pudiendo hacerse el tratamiento con este segundo disolvente antes o durante la extracción del aceite.

Una mezcla de bencina y metanol acuoso al 95% es preconizada por la patente alemana 659.882, mientras que en la patente americana 2.380.414 se usa una mezcla de dicloroetileno y alcohol isopropílico. Gloyer (37) ha utilizado como disolvente para la obtención de concentrados vitamínicos a partir del aceite de hígado de lija, nafta saturada de furfurool.

En muchas de las patentes y trabajos expuestos anteriormente no se determinan claramente las condiciones en que se lleva a cabo la operación. Generalmente se trabaja a presión ordinaria en atmósfera inerte y en muchas ocasiones la temperatura es la ambiente. Sin embargo, la mayoría siguen el método de tratar el aceite en caliente con el disolvente y enfriar despues. Así se indica en las patente alemana 560.146 en que la mezcla se deja enfriar durante la noche para que se separe el alcohol conteniendo las vitaminas. En la patente británica 554.014, aunque no se indican valores, se dice que se calienta el aceite con el disolvente a temperaturas muy



por encima de la ambiente y se entra despues muy por debajo. De ma-  
 nera análoga se opera en las patentes americanas 2.347.460; 2.380.409  
 2.380.414; 2.380.418 y 2.412.561. Los intervalos de temperatura sue-  
 len ser: el superior, de 30° a 60°C y el inferior, desde la ambiente  
 hasta -70°C. Las temperaturas límites más corrientes suelen ser  
 35°C y -20°C.

Las cantidades relativas de disolvente y aceite varían mu-  
 cho, dependiendo de los distintos investigadores y aún, para cada uno  
 de ellos, del aceite de que se trate. Se ha hecho un resumen en el  
 siguiente cuadro para dar idea de ello.

ACEITE.	DISOLVENTE.	RELACION EN PESO	TRABAJO O PATENTE.
ACEITE-DISOLVENTE.			
Hígado de	Alcohol etí-	1:5 en volúmen	P.Alem. 560.146
pescado	lico de 95%.		
id	id	1:0,5	id P.Alem. 484.993
---	Metanol o	1:5	P.Amer. 2.347.460
	Etanol	1:10	
Hígado de	Alcohol iso-	1:4	P.Amer. 2.380.409
tiburón	propílico 99%		
Hígado de	id	1:4	id
lenguado			
Hígado de	Alcohol iso-	1:4	P.Amer. 2.380.414
tiburón	propílico		
Hígado de	id	1:3,2	P.Amer. 2.380.418
bacalao			
Hígado de	id	1:7,2	id
curadillo			
Hígado de	Alcohol iso-	1:5,6	id
atún	propílico 99%		
id	id 91%	1:5,6	id
Hígado de	id 95%	1:0,89	id
bacalao			

Hígado de lija	Diaceton alcohol	1:2,4	P.Amer. 2.380.418
Hígado de pez espada	Acetato de etilo	1:49	id
Sardina	Furfurol	1:6	Ind.Eng.Chem.40,228(1948)
Hígado de lija	Nafta saturada de furfurol.	1:20	id

La cantidad de disolvente usada es, pues, notablemente superior a la de aceite, excepto en algún caso aislado. Los resultados obtenidos se dan solamente en determinados casos y dependen grandemente del método de tratamiento. En general, puede decirse que en los tratamientos sencillos, de un sólo contacto, se duplica el contenido vitamínico de los extractos conseguidos, en relación con el aceite original. En los tratamientos en contracorriente, los valores conseguidos son mucho mayores, alcanzando a ser 50 veces mayor que los del aceite inicial.

Algunos resultados de los pocos citados en la bibliografía están dados en la tabla siguiente:

Aceite inicial	Disolvente	Relación ac/disolv.	Contenido vitamínico inicial.	Contenido vi- tamínico del extracto.
Hígado de bacalao	Alcohol iso- propílico 95%	1:0,89	1210 u/gr	2410 (vit.A)
id	Alcohol iso- propílico.	1:3,2	1760 u/gr 200 u/gr	4420 (vit.A) 500 (vit.D)
Hígado de atún	id	91%	1:5,6	143000 u/gr 326000 (vit.A)
id	id	99%	1:5,6	152000 u/gr 250000 (vit.A)
Hígado de tiburón	id	1:3,2	119000 u/gr	274000 (vit.A)
id	Acetona	—	116000 u/gr	270000 (vit.A)
Hígado de curadillo	Alcohol iso- propílico	1:7,2	205000 u/gr	302000 (vit.A)
Hígado de lija	Nafta sat.furfurol	1:20	17000 u/gr	82000 (vit.A)

Este último valor ha sido hallado trabajando en una columna de

extracción.

El tratamiento por disolventes se ha aplicado a la separación de vitaminas entre sí y aún a la de las porciones de una misma clase de vitamina que se encuentran como esteres o como alcoholes. Así, la patente alemana 659.882 preconiza el uso de una mezcla de bencina y metanol al 95% para tratar los concentrados vitamínicos, separando la vitamina D en la capa de la bencina y según la patente inglesa 561.903, basada en la misma propiedad, se trata la materia insaponificable con un hidrocarburo alifático o alicíclico y la solución así obtenida es mezclada con una solución acuosa de un disolvente alifático de bajo peso molecular que contenga una proporción de agua suficiente para ampedir la disolución en ella de la vitamina D. Cuando se separan las dos capas, la solución acuosa contiene la vitamina A, mientras que la D se encuentra en la capa no acuosa. Otra patente análoga es la inglesa 564.283.

En la patente americana 2.380.409 se describe un método para separar los esteres y alcoholes de la vitamina A a partir de un semiconcentrado obtenido tratando aceite de hígado de tiburón con alcohol isopropílico y consiste en una extracción en contracorriente y a temperatura baja con alcohol etílico de 95%. La fracción alcohólica contiene prácticamente todos los alcoholes de la vitamina y el residuo los esteres. De manera semejante, cuando se trata aceite de hígado de lenguado con alcohol isopropílico de 99% y se enfría, la capa alcohólica contiene casi todas las vitaminas; separándola y agregando agua hasta que el alcohol pase a tener una riqueza del 91% y enfriando, se obtienen nuevamente dos capas, de las cuales la alcohólica contiene los ~~alcoholes~~ y la residual los esteres de la vitamina A. Esta separación tiene la ventaja de que los esteres no presentan olor ni sabor.

De todo lo anteriormente expuesto, puede deducirse el confusio-

nismo que reina en el estudio de la extracción por disolventes del

insaponificable. Aunque los investigadores que han publicado trabajos y a los que se debe las patentes antes citadas no dan ningún fundamento de sus estudios, parece indudable que su base debe estar en la teoría de la extracción por disolventes. Por consiguiente, si se quiere conocer de una forma científica el fenómeno, es preciso determinar las condiciones de equilibrio, para lo cual será necesaria la construcción del correspondiente diagrama.

El aceite o la grasa de que se trate es, como se sabe, una mezcla compleja y por tanto, un estudio riguroso no podría ser hecho fácilmente. Es preciso, por consiguiente, simplificar el problema hasta los límites en que su estudio sea sencillo dentro de la conservación de su aplicabilidad. Si se considera el aceite formado por dos componentes, aceite neutro e insaponificable, las condiciones de equilibrio en el tratamiento con un disolvente podrán ser representadas por un diagrama triangular. Si se tuvieran en cuenta otros componentes del aceite, tal como los ácidos grasos libres, o el disolvente fuera en realidad una mezcla de dos, el sistema sería ya de cuatro componentes y su representación debería ser hecha en un tetraedro.

El considerar al insaponificable como un componente puro no presupone que lo sea sino que así se consigue que puedan ser aplicados los métodos de cálculo de la extracción por disolventes, con lo cual se tendrá una base de comparación de temperaturas, de disolventes y de métodos de extracción. Como se verá después, esta suposición es correcta y el insaponificable se comporta, a fines prácticos, como un componente puro.

El disolvente puede ser elegido entre la amplia variedad de los citados en las patentes y trabajos antes enunciados. La importancia de esta elección es grande, pero lo es más la del método de extracción, de manera que serán otras consideraciones-económicas,

de disponibilidad, etc-las que guíen dicha elección.

La temperatura de trabajo no es arbitraria. Debe ser escogida de modo que presente las mayores ventajas con los inconvenientes mínimos. La zona de dos fases, en el diagrama ternario, debe ser todo lo amplia posible para que el disolvente usado trabaje solamente extrayendo, pero de modo que la fase alcohólica presente una concentración en insaponificable que esté dentro de los límites prácticos de recuperación. El calentamiento de las mezclas de aceite y disolvente-preconizado en numerosas patentes-y su posterior enfriamiento obedecen al hecho de que al calentar la zona de dos fases disminuye llegando a anular y por tanto, una mezcla que se enfría se separa en dos fases que quedan en equilibrio, con lo cual se substituye la agitación necesaria para alcanzar dicho estado por un calentamiento, generalmente más sencillo,

La separación del insaponificable totalmente puro no es posible más que en condiciones determinadas y según el tipo de diagrama obtenido. Por lo general, vendrá mezclado con algo de grasa neutra y siempre con disolvente. A causa de las bajas temperaturas a que se opera corrientemente, los glicéridos que contienen en mayor proporción ácidos saturados se presentan en el estado sólido y no así los formados por ácidos no saturados, por lo cual la grasa neutra que acompaña al insaponificable estará enriquecida en estos últimos y por tanto, presentará un índice de iodo más alto. La estabilidad de los concentrados vitamínicos así obtenidos es mayor que la de los aceites iniciales, ya que se ha demostrado por Buxton (3) que la extracción por disolventes concentra los antioxidantes en el extracto. El mismo autor (36) asegura que el alcohol isopropílico al 95 y 99% y la acetona al 95% eliminan substancialmente todos los antioxidantes del aceite inicial, mientras que el metanol sólo lo hace parcialmente. A análoga conclusión llegó Bird (40) que usó en sus experiencias metanol acuoso al 80%, encontrando además que el



agua y los álcalis diluidos destruían los antioxi-  
dantes. El efecto de estos tratamientos sobre los aceites en su contenido en fosfá-  
tidos, esterinas, vitaminas e hidrocarburos fué investigado por  
Kaufmann (42).

## C A P I T U L O 6 .

=====

### DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

Con arreglo a las consideraciones anteriores se describen a continuación sistemas formados por insaponificable de distintos aceites, los aceites neutros correspondientes y un disolvente. Los disolventes estudiados han sido, para el aceite de hígado de bacalao metanol y etanol y para el de hígado de merluza, metanol, ya que como se ha visto antes, este disolvente, aunque el contenido en antioxidantes de los aceites de pescado sea escaso, deja la mayor parte de ellos en los aceites con la ventaja de un enranciamiento más difícil. Los diagramas obtenidos son solo válidos para los aceites tratados o aquellos otros de características parecidas, ya que tanto la composición del insaponificable como la del aceite neutro varía de unos a otros, por lo que, si se desea aplicar los métodos de cálculo a otra clase de aceite deberá determinarse experimentalmente el diagrama de equilibrio correspondiente.

Los sistemas han sido determinados a distintas temperaturas, habiéndose operado para la obtención de las isotermas y de las rectas de reparto, en un termostato. Como la técnica seguida para la obtención de los datos antes citados ha sido análoga a la aplicada en los sistemas ácidos grasos-aceite neutro-disolvente y los errores son del mismo tipo y magnitud, no se volverá a repetir todo lo que acerca de ello se dijo antes y solo se tratará, por tanto, de: 1) Productos utilizados y 2) Métodos de análisis.

#### PRODUCTOS UTILIZADOS.

La obtención de los aceites neutros a partir de los aceites iniciales, ha sido ya descrita al tratar del aceite de hígado de merluza. Ha sido preciso obtener aceites exentos casi totalmente de acidez libre, por lo cual dicho proceso fué aplicado a los aceites que en los sistemas antes estudiados fueron tomados como puntos de

partida. Las características de los dos aceites tratados se dieron ya anteriormente.

Los alcoholes usados tienen el mismo origen y características que los allí descritos.

**Insaponificable.**—La obtención del insaponificable del aceite de hígado de bacalao, a causa de su escaso contenido en él, se hizo siguiendo un método análogo al de la determinación del contenido en insaponificable. Puede ser resumido así: se saponifica una cantidad de grasa apropiada con potasa alcohólica hirviendo a reflujo durante más de dos horas, se diluye con agua, se deja enfriar y se extrae con éter etílico cinco o seis veces. Se destila el éter y el residuo se saponifica de nuevo repitiendo el proceso. Los extractos etéreos finales se tratan con sulfato sódico anhidro y se separa el éter por destilación, haciéndolo a vacío para las últimas porciones.

Para el aceite de hígado de merluza, como después de la saponificación, quedasen claramente diferenciadas dos capas de jabones e insaponificable, se separó esta última y se extrajo con éter la capa jabonosa después de diluir y enfriar. El residuo de la destilación del éter se unió a la capa de insaponificable y fué resaponificado con etilato sódico, siguiéndose de nuevo la técnica antes descrita.

#### MÉTODOS DE ANÁLISIS.

Para la obtención de las rectas de reparto se determinaron dos componentes. Fueron estos el disolvente y el insaponificable. El primero fué determinado por evaporación en la estufa de la forma indicada en los sistemas anteriores. El insaponificable fué primero determinado según la técnica descrita por Otero en "Análisis de grasas, ceras y sus mezclas comerciales", pág. 68, pero los inconvenientes de poca rapidez en la determinación y exceso de operaciones hicieron abandonarlo.

El método de Spitz y Köning, descrito por Casares, "Análisis Quí-

mico, II, pág. 451, que fué seguido despues, fué desechadâ tambien por la dificultad de eliminar totalmente el olor a éter de petroleo. Ninguno de los productos que en el mercado aparecen con este nombre dió buenos resultados. Finalmente, se probó con resultados satisfactorios la técnica descrita por Santos Ruiz y Jakob Ernst (42), mediante la cual se han hecho la mayor parte de las determinaciones.

El método descrito por Otero aconseja lavar con agua acidulada los extractos etéreos despues de la segunda saponificación, lo que no debe hacerse si no se tiene seguridad absoluta de que no hay jabones disueltos en el éter, ya que, en caso contrario, los ácidos grasos quedan libres y pasan a la solución etérea. Esto hace que los resultados sean siempre algo altos.

En el tratamiento de las disoluciones de los jabones en agua con éter, se observa muchas veces que se obtiene una fase homogénea y transparente. Esta acción de los jabones ha sido estudiada recientemente por Palit y Mc Bain (43) para numerosos sistemas y temperaturas. En lo que se refiere al caso antes citado, la adición de agua provoca la aparición de dos fases a causa de la disminución de concentración de los jabones. Otras veces, al agitar se forman emulsiones extraordinariamente estables, algunas de las cuales tardan más de 72 horas en separarse por sí solas. La separación puede lograrse fácilmente por la adición de alcohol etílico. Estos pequeños detalles acabaron por facilitar mucho el trabajo.

#### DIAGRAMAS.

-----

Se representan a continuación los valores obtenidos para los distintos puntos de las isotermas de saturación y para las rectas de reparto, de los sistemas estudiados. Primeramente serán dados los hallados para el aceite de hígado de bacalao.

# ACEITE DE HIGADO DE BACALAO.

## Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol (40°C).

### Isoterma de saturación.

#### Composiciones en tantos por cien.

Puntos	Insaponificable	Aceite neutro	Metanol
1	1,0	86,9	12,1
2	9,7	76,6	13,6
3	22,1	58,8	19,1
4	-	0,8	99,2

### Rectas de reparto.

#### Composiciones en tantos por cien.

Fase aceitosa				Fase alcohólica		
Rectas	Insaponificable	Aceite neut.Met.		Insap.	Aceit.	Metanol
1	8,1	73,1	13,8	1,5	4,8	93,7
2	11,8	74,1	14,1	2,9	7,3	89,8
3	15,2	69,0	15,8	4,0	9,0	87,0
4	26,6	48,7	24,7	11,5	18,0	70,5

El diagrama está representado en la figura 57. La sección de la isoterma correspondiente a la fase alcohólica ha sido determinada por los extremos de las rectas de reparto ya que no podía apreciarse con facilidad el punto de niebla al agregar aceite neutro a mezclas de insaponificable y metanol. En la otra rama de la curva, la concordancia entre los puntos obtenidos de una u otra forma es bastante buena. Puede observarse que el sistema tiene dos pares de componentes miscibles y que las rectas de reparto se abren en abanico hacia la fase aceitosa.

## Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Etanol (20°C).

### Isoterma de saturación.

#### Composición en tanto por cien.

Punto	Insaponificable	Aceite neutro	Metanol
1	0,95	92,4	6,7
2	10,1	77,5	12,4

Figura 57.

Aceite de hígado de bacalao.  
40°C.

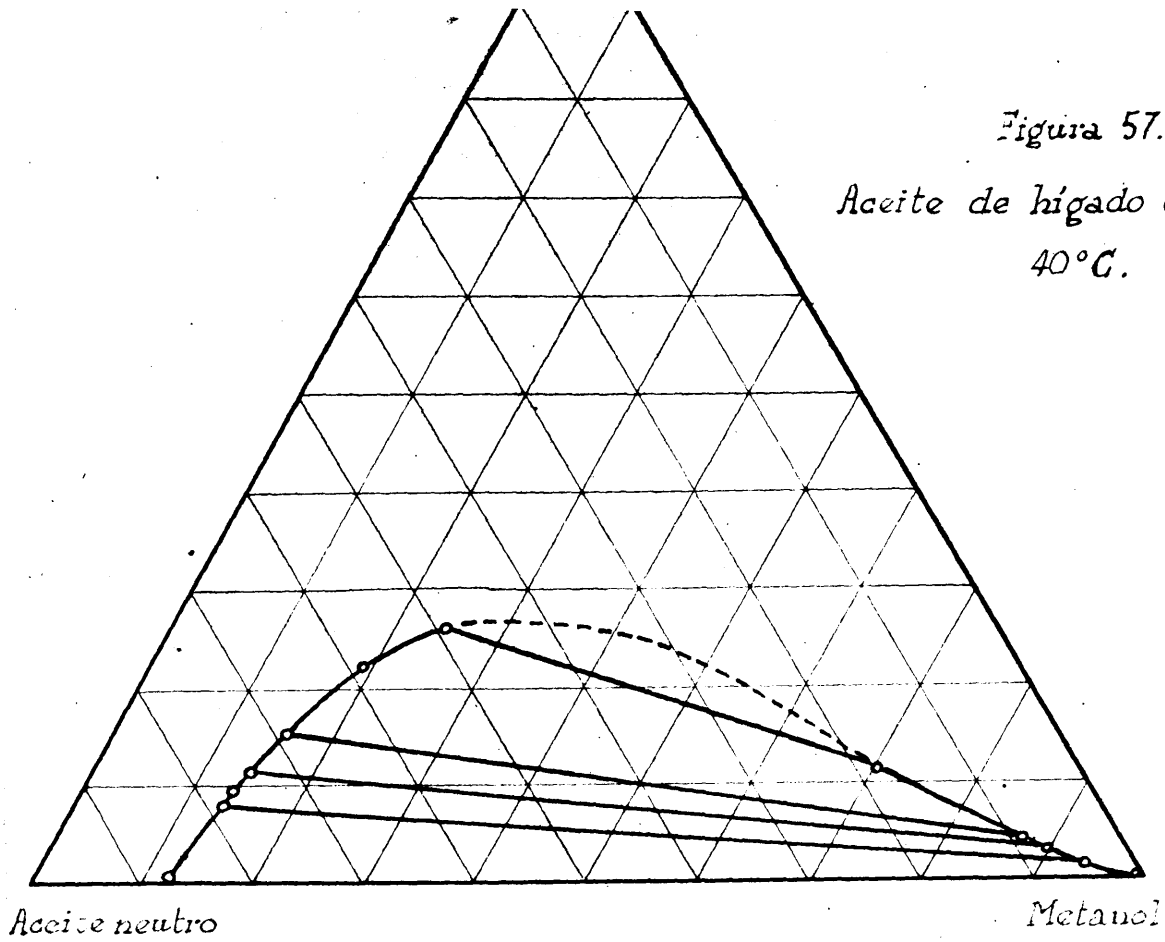
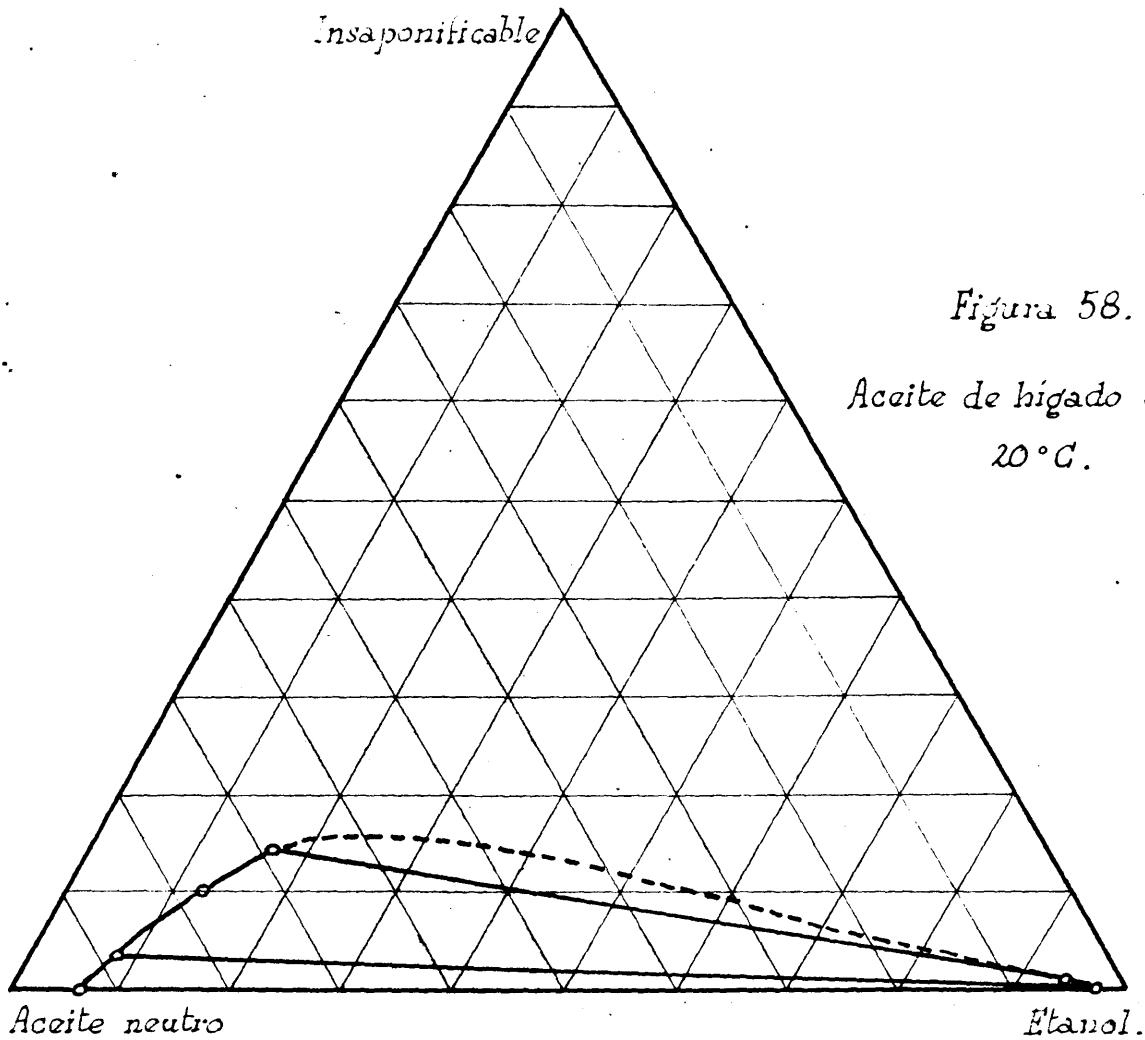


Figura 58.

Aceite de hígado de bacalao.  
20°C.



## Rectas de reparto.

Composiciones en tantos por cién.

Fase aceitosa

Fase alcohólica

Recta	Insap.	Aceite neutro	Metanol	Insap.	Aceite.	Etanol
1	3,4	88,4	8,2	0,11	2,5	97,4
2	14,3	69,0	16,7	1,0	5,0	94,0

El diagrama está dado en la figura 58. Con la isoterma de saturación ocurre algo semejante a lo que pasa en el sistema anterior ya que los puntos de la fase alcohólica han sido determinados por análisis de las rectas de reparto. La forma del diagrama y la inclinación de las rectas de reparto son enteramente análogas a las del anterior.

### ACEITE DE HIGADO DE MERLUZA.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol (25°C).

Isoterma de saturación.

Composiciones en tantos por cién.

Punto	Insaponificable	Aceite neutro	Metanol
1	26,1	72,5	1,4
2	51,6	43,6	4,8
3	71,4	22,1	6,5
4	89,2	-	10,8
5	8,4	-	91,6

Rectas de reparto.

Composiciones en tantos por cién.

Fase aceitosa

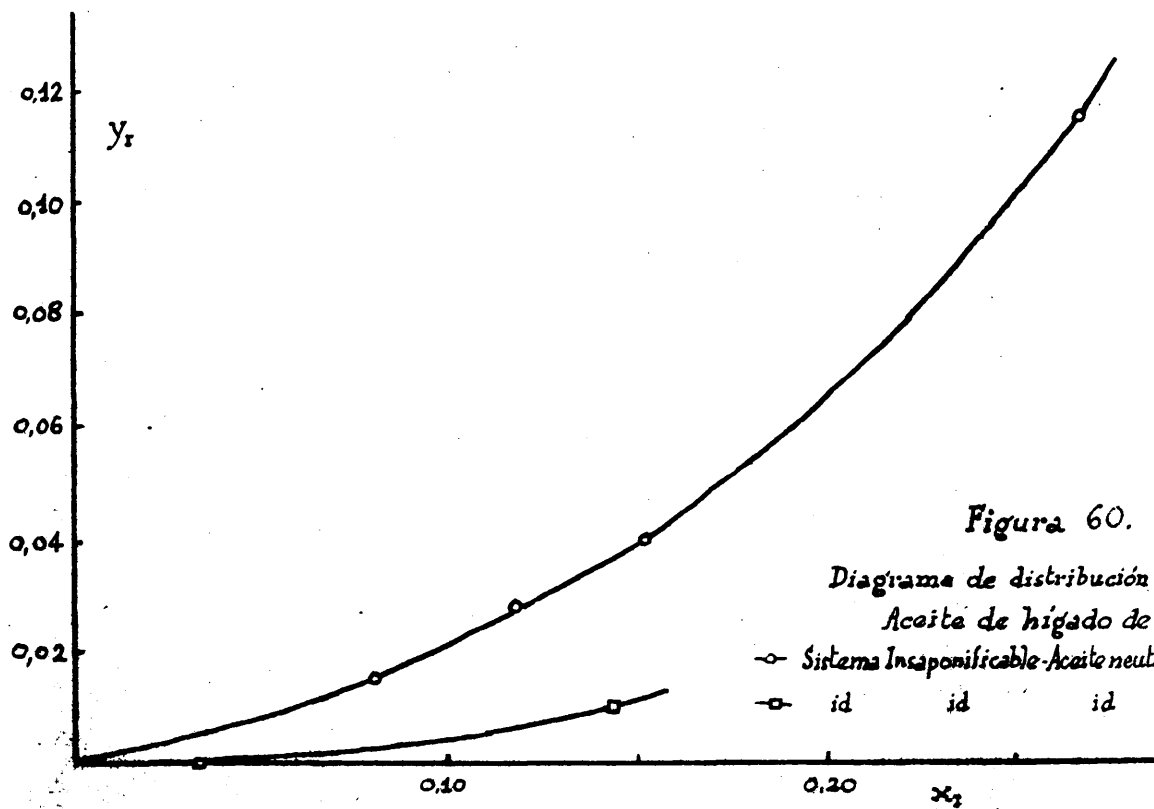
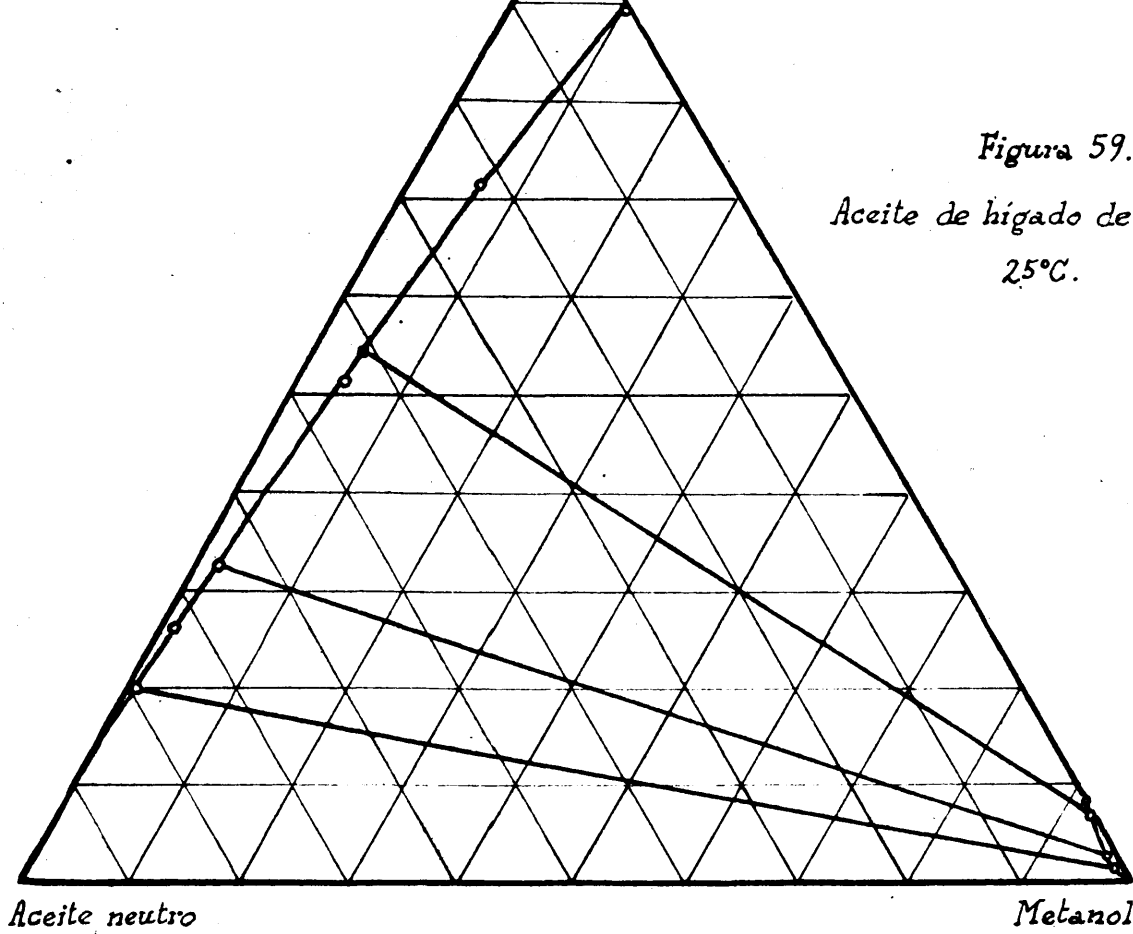
Fase alcohólica

Recta	Insap.	Aceite neut.	Metanol	Insap.	Aceite neut.	Metanol
1	20,0	79,0	1,0	1,2	0,8	98,0
2	32,4	64,9	2,7	2,6	0,6	96,8
3	54,2	41,1	4,7	6,2	0,3	93,5

El correspondiente diagrama está dado en la figura 59. Su for-

Figura 59.

Aceite de hígado de merluza.  
25°C.





ma es fundamentalmente distinta de la de los anteriores, ya que se trata de un sistema con un solo par de componentes miscibles. La inclinación de las rectas de reparto tiene el mismo sentido que en los anteriores diagramas, favoreciendo el reparto a la fase aceitosa.

#### DIAGRAMA RECTANGULAR.

La representación de los datos de equilibrio en este diagrama permite ver más fácilmente la capacidad de extracción de los disolventes. Los resultados obtenidos están dados separadamente para cada aceite en las figuras 60 y 61. Aparte de otras características, el uso del metanol a 40°C es preferible al del etanol a 20°C ya que da un reparto más favorable a la fase alcohólica.

#### DIAGRAMA DE SELECTIVIDAD.

Los valores hallados se dan a continuación para cada aceite estudiado.  $[x_I]$  e  $[y_I]$  son las composiciones de las fases aceitosa y alcohólica, respectivamente, en insaponificable una vez eliminado el disolvente.

Aceite de hígado de bacalao.

Sistema Insaponificable-aceite neutro-metanol (40°C).

$[x_I]$	0,094	0,137	0,180	0,353
$[y_I]$	0,234	0,284	0,307	0,390

Sistema insaponificable-aceite neutro-etanol (20°C).

$[x_I]$	0,033	0,194
$[y_I]$	0,042	0,172

Aceite de hígado de merluza.

Sistema insaponificable-aceite neutro-metanol (25°C).

$[x_I]$	0,202	0,333	0,509
$[y_I]$	0,600	0,812	0,954

Estos resultados están dados gráficamente en las figuras 62 y 63. A causa de que la parte superior de los diagramas ternarios de los sistemas correspondientes al aceite de hígado de bacalao

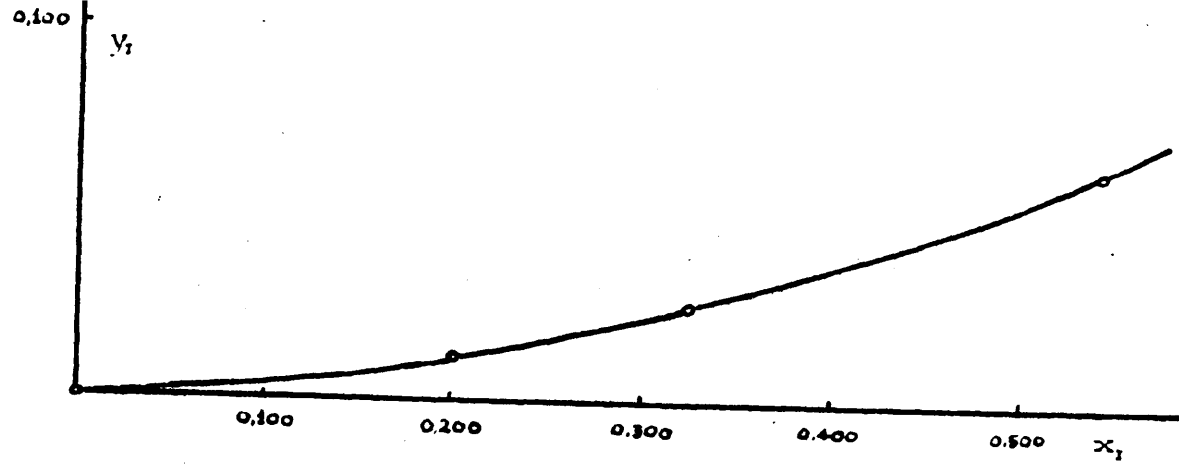


Figura 61.  
 Diagrama de distribución de equilibrio.  
 Aceite de hígado de merluza.  
 Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol. 25°C.

1]

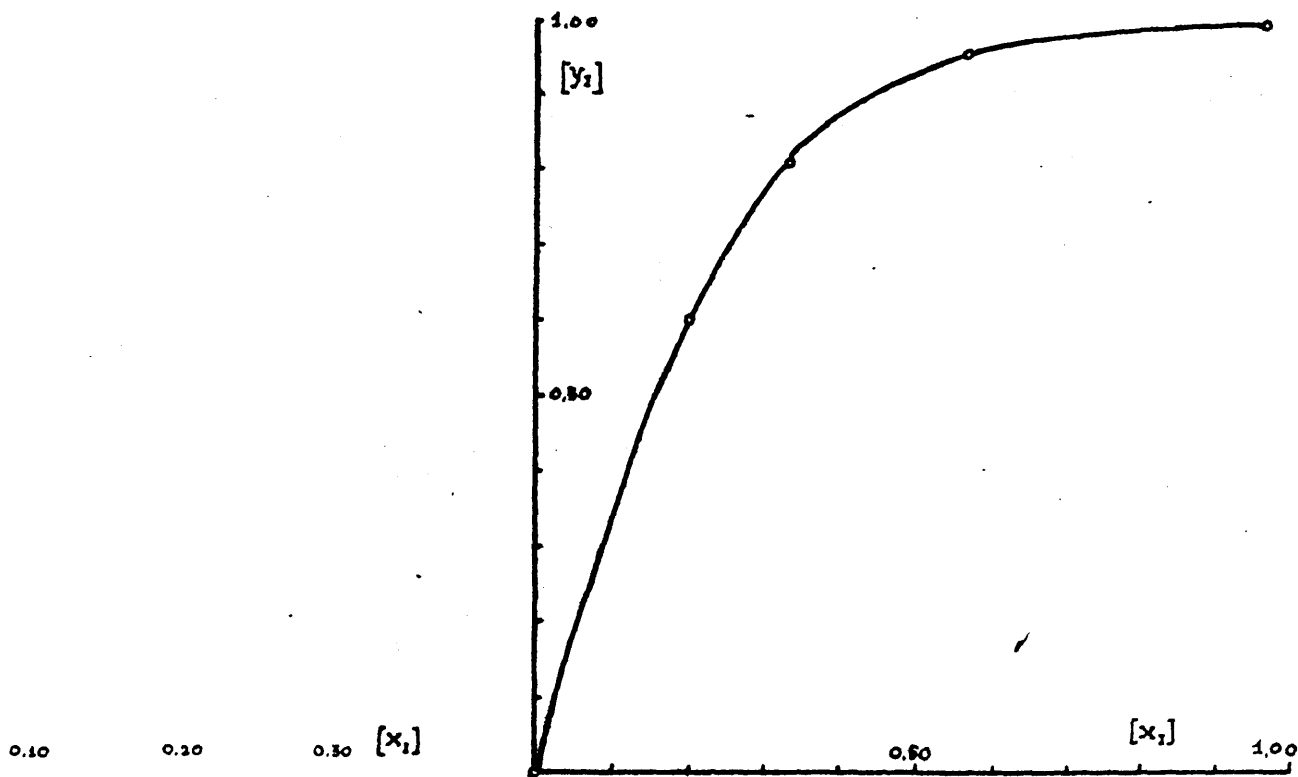


Figura 62.

Figura 63.

Diagramas de selectividad.

Aceite de hígado de bacalao.

Aceite de hígado de merluza.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol. 40°C.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol. 25°C.

id id id -Etanol. 20°C.

ha sido trazada a sentimiento, no es posible obtener exactamente el valor del máximo de la curva de selectividad, pero sí con una cierta aproximación. Las ventajas del metanol sobre el etanol se ven aún más claramente después de la construcción de este gráfico. En el caso del aceite de hígado de merluza, la curva de selectividad no presenta máximo, ya que para  $[x_I] = 1,000$ ,  $[y_I] = 1,000$  puesto que ambos valores proceden de la recta de reparto formada por las solubibilidades mutuas del insaponificable y el metanol.

Riqueza máxima en insaponificable del extracto.

Metanol-Aceite de hígado de bacalao. 40°C: 43% aprox.

Etanol - id .20°C : 24% aprox.

#### CONCLUSIONES.-

1ª.-La obtención del insaponificable de los aceites de hígado de pescado puede ser realizada fácilmente por extracción con disolventes.

2ª.-De los disolventes probados resulta ser superior el alcohol metílico tanto bajo el punto de vista de la capacidad de extracción como de la selectividad y el consumo de disolvente.

3ª.-El aumento de temperatura hace disminuir la extensión de la zona de dos fases según datos no dados anteriormente. Esto, en el aceite de hígado de bacalao, hace disminuir el consumo de disolvente y, probablemente, si los sistemas varían como los obtenidos con los ácidos grasos, aumentar la selectividad.

4ª.-El sistema formado por el insaponificable del aceite de hígado de bacalao presenta dos pares de componentes miscibles y por tanto no puede ser obtenido nunca totalmente puro.

5ª.-El insaponificable del aceite de hígado de merluza puede ser obtenido en el grado de pureza que se desee ya que el sistema formado por él, el aceite neutro y el metanol presenta dos pares de componentes no miscibles.

# C A P I T U L O 7 .

## CORRELACIONES DE DATOS.

Aceite de aigado de bacalao.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol (40°C).

Los métodos gráficos de interpolación se han aplicado al diagrama ternario y los resultados están dados en la figura 64.

La ecuación primitiva de Kernst no se cumple ya que la distribución del equilibrio no sigue una linea recta.

Ecuación de Kernst generalizada.-Con los valores de equilibrio se obtiene una recta en coordenadas logarítmicas (figura 65) de ecuación  $y_I = 0,151 x_I^{1,72}$ .

Ecuación de Bancroft.-Los valores se dan a continuación:

$x_I/x_G$	0,1035	0,159	0,220	0,547
$y_I/y_M$	0,0157	0,0322	0,0456	0,1633

La representación gráfica en escala logarítmica, dada en la figura 66, demuestra que se cumple la ecuación  $\frac{y_I}{y_M} = 2,0 \left( \frac{x_I}{x_G} \right)^{1,40}$ .

Ecuación de Bachman.-Los resultados obtenidos son los siguientes:

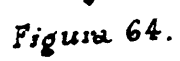
$x_G$	0,880	0,792	0,741	0,690	0,487
$y_M$	0,992	0,937	0,898	0,870	0,705
$x_G/y_M$	0,887	0,834	0,825	0,794	0,691

En la representación gráfica se obtiene una recta de ecuación

$$x_G = 0,40 x_G/y_M + 0,42. \quad (\text{vease figura 67}).$$

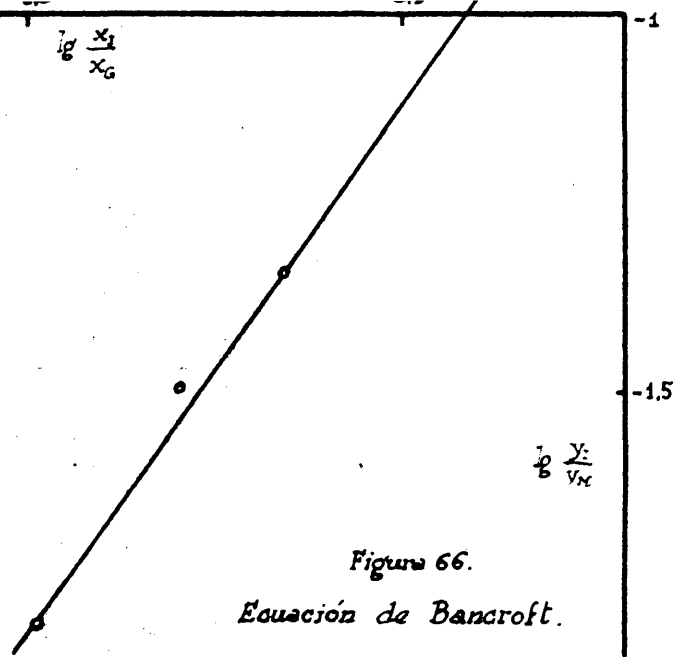
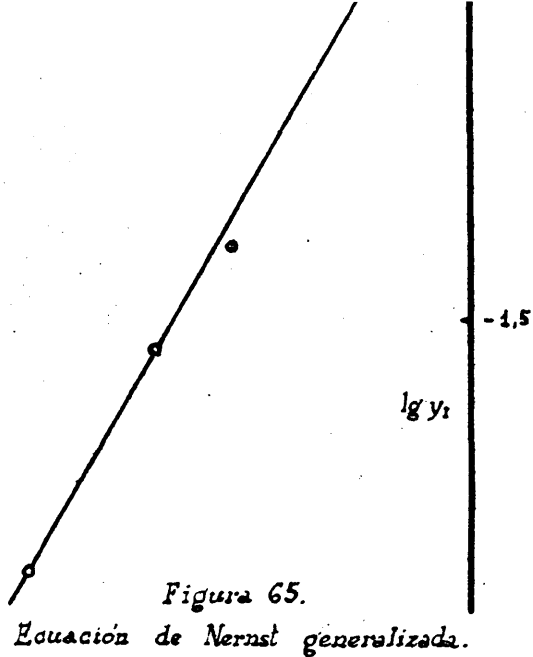
Ecuación de Othmer y Tobías.-En la tabla siguiente se dan los valores obtenidos:

$\frac{1 - y_M}{y_M}$	0,0672	0,1137	0,1495	0,418	0,0080
$\frac{1 - x_G}{x_G}$	0,280	0,350	0,450	1,054	0,1327

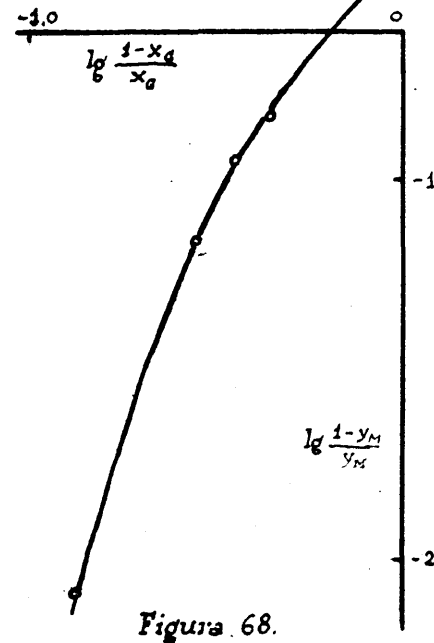
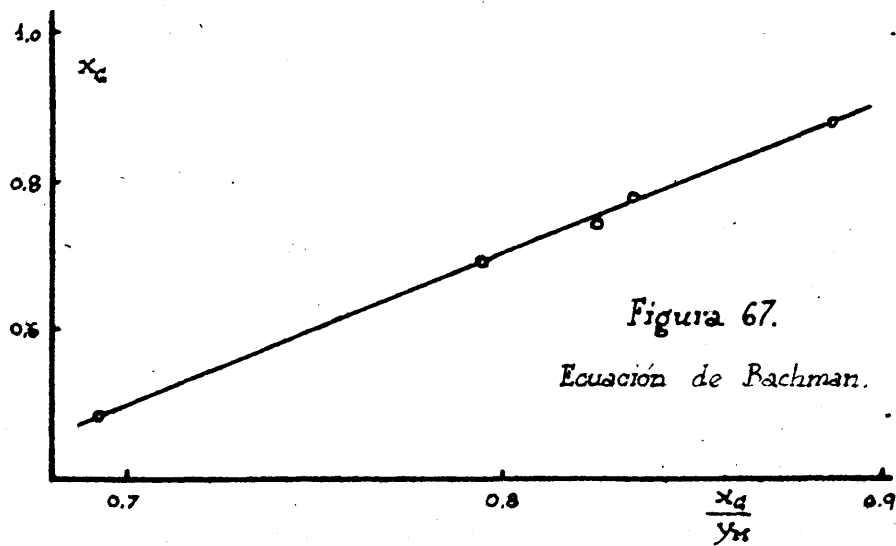


Sistema Insaponificable - Aceite neutro - Metanol. 40°C.

de equilibrio.



Sistema Insaponificable - Aceite neutro - Metanol. 40°C. - Aceite de hígado de bacalao.



$$\lg \frac{x_1}{x_0}$$

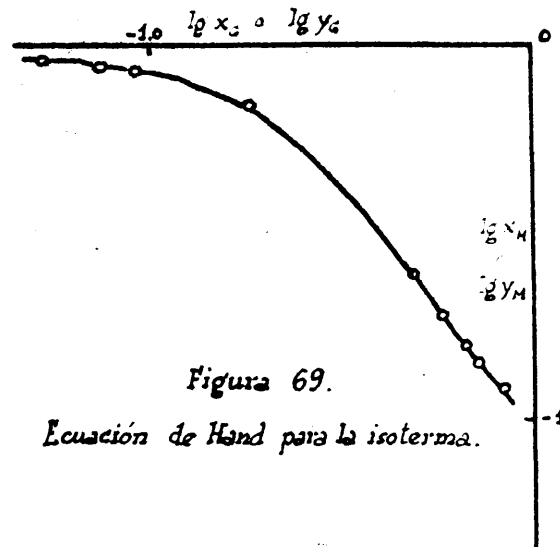
$$\lg \frac{y_1}{y_0}$$

$$-0.5$$

$$\lg \frac{x_1}{x_0} \circ \lg \frac{y_1}{y_0}$$

$$-1.5$$

Figura 70.  
Ecuación de Bancroft para  
la isoterma.



La representación gráfica correspondiente, figura 68, demuestra que la ecuación se cumple solo aproximadamente.

Ecuación de Karasenkov.--Los valores se dan a continuación:

$\varepsilon_1$	$\varepsilon_1 y$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_2 x$	$\varepsilon_1 y - \varepsilon_2 x$	$y - x$	k
0,178	0,0026	0,946	0,0765	-0,0739	0,0661	1,117
0,201	0,0058	0,913	0,1075	-0,1017	0,0891	1,141
0,237	0,0094	0,892	0,1355	-0,1261	0,1123	1,123
0,386	0,0444	0,767	0,2038	-0,1594	0,1510	1,056

La ecuación se cumple relativamente bien.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.--Los datos necesarios son:

$x_G$	0,869	0,768	0,588	0,781	0,741	0,690	0,073	0,090	0,1804
$x_H$	0,121	0,136	0,191	0,138	0,141	0,158	0,898	0,870	0,705

y la representación gráfica en coordenadas logarítmicas, figura 69, demuestra que la ecuación no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.--Los valores son:

$x_H/x_H$	0,0827	0,714	1,159	0,587	0,337	0,961	1,078	0,016	0,032
$x_H/x_G$	0,0115	0,1265	0,376	0,1036	0,159	0,220	0,546	0,312	0,397

El gráfico correspondiente, en escala logarítmica, se da en la figura 70. La ecuación no se cumple.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Etanol (20°C).

Los procedimientos gráficos de interpolación se dan en la figura 71. Ya que no se han determinado mas que dos rectas de reparto no es posible comprobar si se cumplen las ecuaciones de Nernst generalizada y de Bancroft y en cuanto a las demás correlaciones deberá tenerse también en cuenta.

Ecuación de Dachman.--A continuación se dan los valores obtenidos

$x_G$	0,935	0,884	0,690
$y_E$	0,976	0,974	0,940
$x_G/y_E$	0,959	0,908	0,734

La representación gráfica, figura 72, demuestra que se cumple la

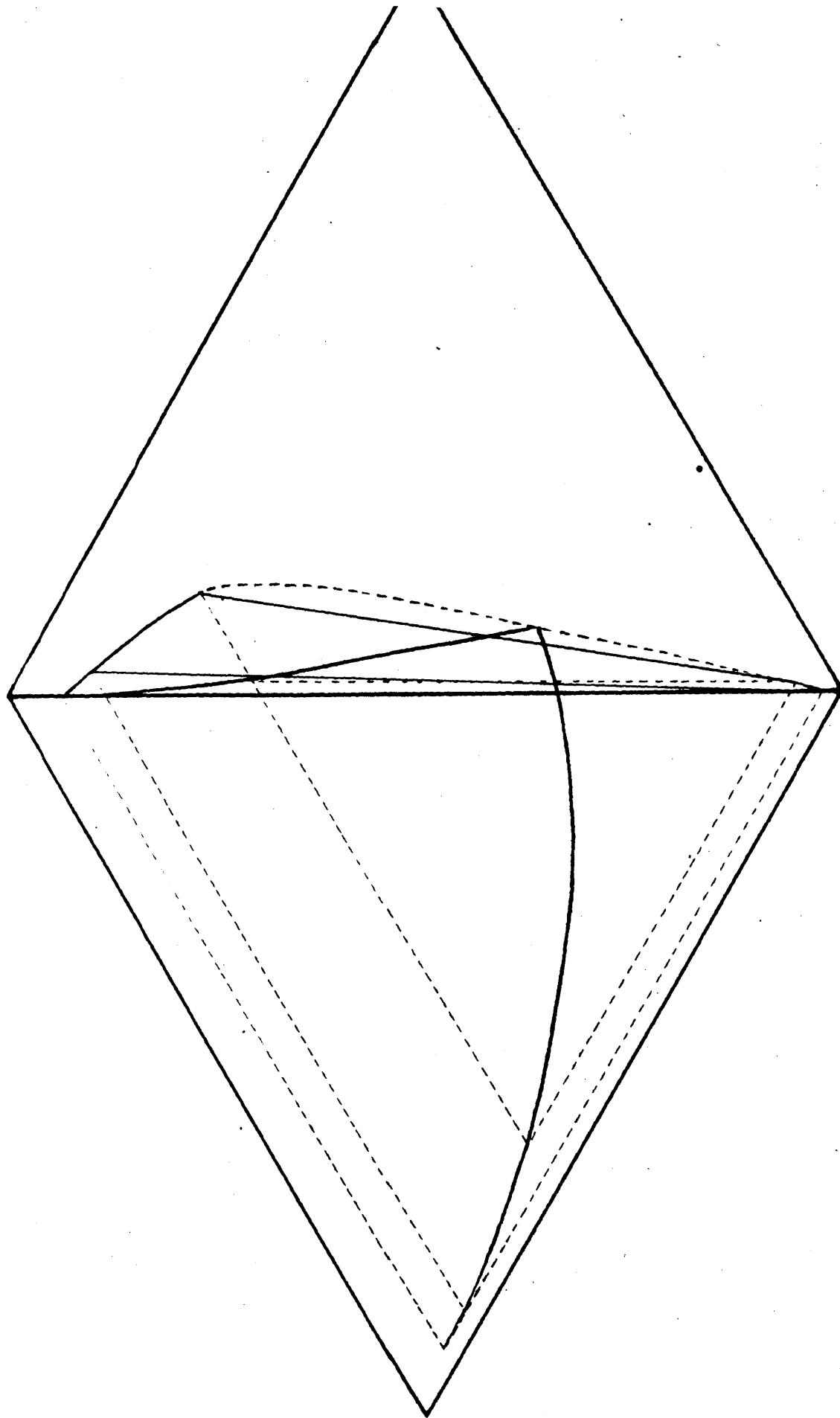


Figura 71.

Sistema Insoluble - Aceite neutro - Etanol. 20°C. (Aceite  
de ligado de baco). - Correlación gráfica de datos de  
c. libro.



ecuación  $x_G = 1,07 x_G/y_E + 0,62$ .

Ecuación de Othmer y Tobías.--Los valores son:

$\frac{1 - y_E}{y_E}$	0,0267	0,0639	0,0246
$\frac{1 - x_G}{x_G}$	0,1311	0,449	0,0695

En la figura 73 se da la representación gráfica en coordenadas logarítmicas. La ecuación no se cumple.

Ecuación de Tarasenkov.--Los resultados se dan a continuación:

$\varepsilon_1$	$\varepsilon_1 y$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_2 x$	$\varepsilon_1 y - \varepsilon_2 x$	$y - x$	k
0,101	0,0001	0,976	0,0332	-0,0331	-0,0329	1,007
0,239	0,0025	0,942	0,1346	-0,1321	-0,1327	0,998

La concordancia es bastante buena.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.--Los valores obtenidos son:

$x_G$	0,924	0,775	0,884	0,690	0,025	0,050
$x_E$	0,067	0,124	0,082	0,167	0,974	0,940

La ecuación no se cumple como puede comprobarse en la figura 74.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.--A continuación se dan los resultados

$x_I/x_G$	0,0103	0,1301	0,0384	0,207	0,044	0,200
$x_I/x_E$	0,1419	0,815	0,414	0,856	0,0011	0,0010

La representación gráfica, figura 75, demuestra que no se cumple.

Sistema Aceite de hígado de merluza.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Metanol (25°C).

Rectas de reparto.

Los métodos gráficos de correlación están dados en la figura 76.

Ecuación de Nernst generalizada.--La gráfica correspondiente, en escala logarítmica, se da en la figura 77, y demuestra que se cumple la ecuación  $y_I = 0,17 x_I^{1,65}$ .

Ecuación de Bancroft.--Los valores que se obtienen son:

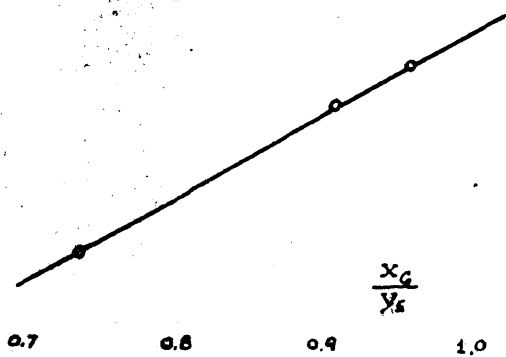


Figura 72.

Ecuación de Bachman.

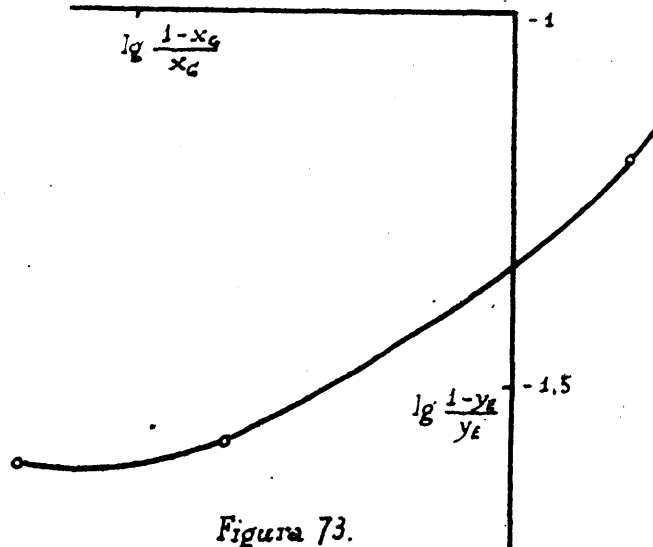


Figura 73.

Ecuación de Othmer.

Sistema Insaponificable-Aceite neutro-Etanol. 20°C.- Aceite de hígado de bacalao.

lg y\_g -1

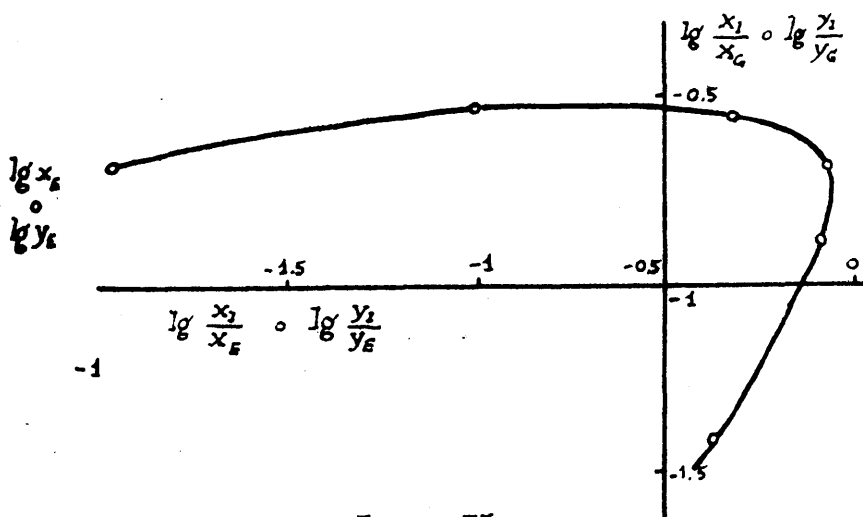


Figura 74.

ión de Hand para la isoterma.

Figura 75.

Ecuación de Bancroft para la isoterma.

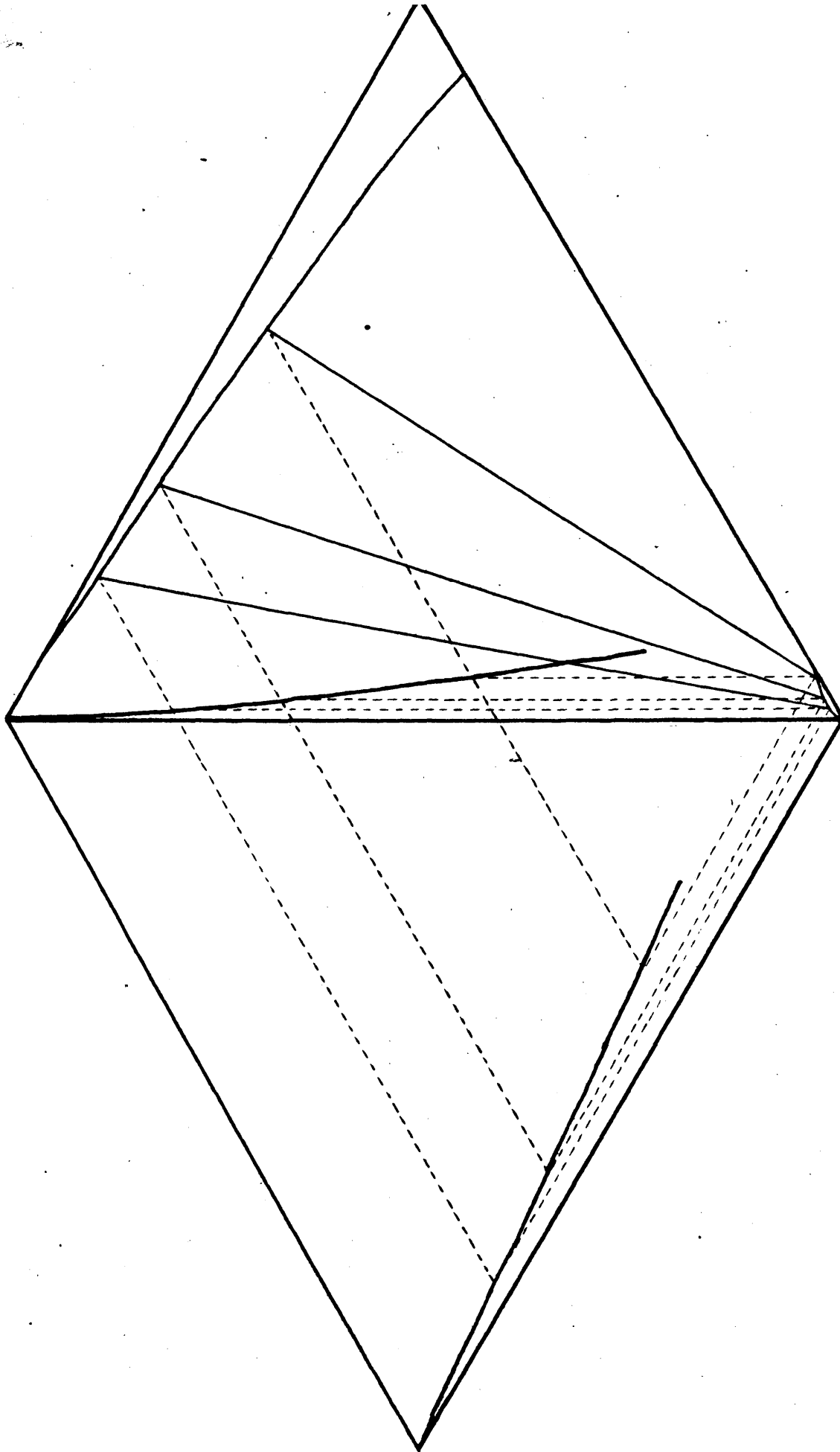


Figura 76.

Sistema Insaponificable - Aceite neutro - Metanol. 25°C. (Aceite de hígado de merluza). Correlación áfica de datos de libro.



$$x_G/x_C \quad 0,253 \quad 0,499 \quad 1,320$$

$$y_I/y_M \quad 0,0122 \quad 0,0268 \quad 0,0668$$

y están representados en coordenadas logarítmicas en la figura 78.

La ecuación se cumple sólo aproximadamente.

Ecuación de Bahbman.--A continuación se dan los resultados conseguidos:

$x_G$	1,000	0,790	0,649	0,411
$y_M$	1,000	0,980	0,968	0,935
$x_G/y_M$	1,000	0,807	0,671	0,439

La representación gráfica demuestra que se obtiene una recta, de ecuación  $x_G = 1,03 x_G/y_M - 0,05$  (figura 79).

Ecuación de Othmer y Tobías.--Los valores correspondientes se dan en la tabla siguiente:

$\frac{1 - y_M}{y_M}$	0,0204	0,0330	0,0695
$\frac{1 - x_G}{x_G}$	0,266	0,540	1,434

La gráfica dada en la figura 80 muestra que la ecuación se cumple aproximadamente.

Ecuación de Tarasenkoy.--Los resultados son:

$\varepsilon_1$	$\varepsilon_1 y$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_2 x$	$\varepsilon_1 y - \varepsilon_2 x$	$y - x$	k
0,111	0,0013	0,987	0,1970	-0,1957	-0,188	1,041
0,192	0,0050	0,980	0,3176	-0,3126	-0,298	1,050
0,319	0,0020	0,968	0,5250	-0,5230	-0,480	1,089

La ecuación, por tanto, se cumple bastante bien.

Isoterma de saturación.

Ecuación de Nernst generalizada.--Los valores correspondientes se dan a continuación:

$x_G$	0,725	0,436	0,221	0,790	0,649	0,411	0,008	0,006
$x_M$	0,014	0,048	0,065	0,010	0,027	0,047	0,980	0,968

La representación gráfica en coordenadas logarítmicas, figura 81,

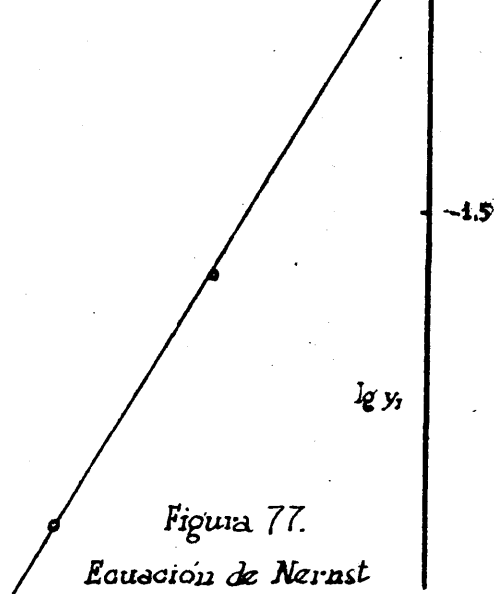


Figura 77.  
Ecuación de Nernst  
generalizada.

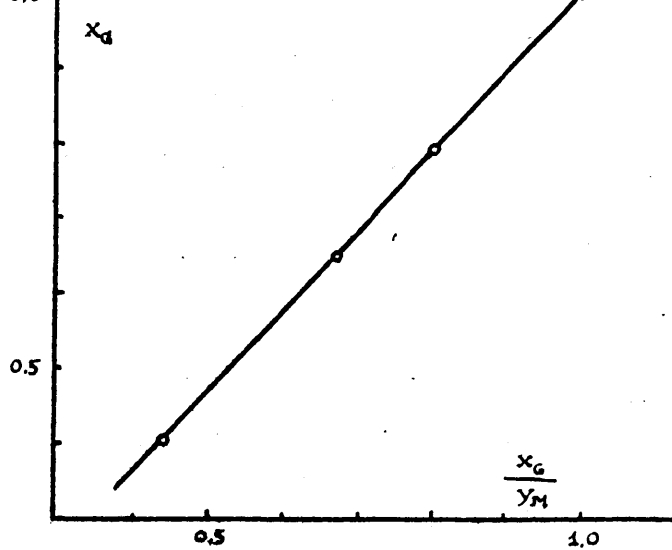


Figura 79.  
Ecuación de Bachman.

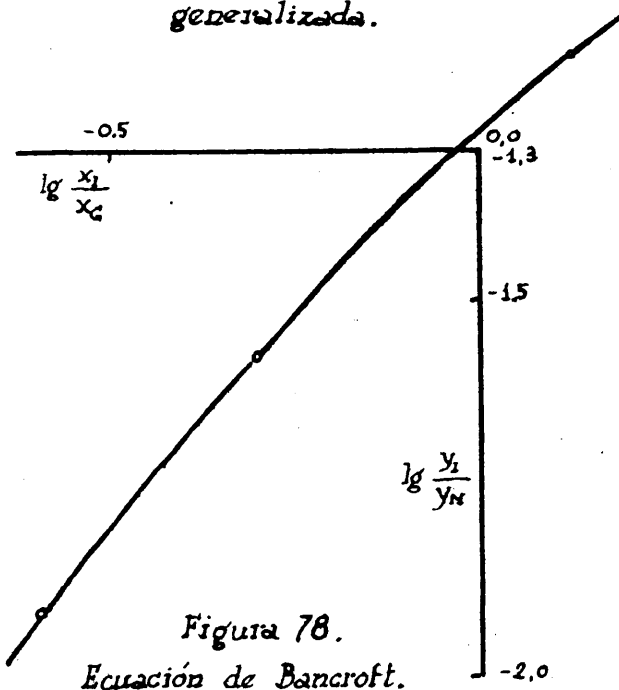


Figura 78.  
Ecuación de Bancroft.

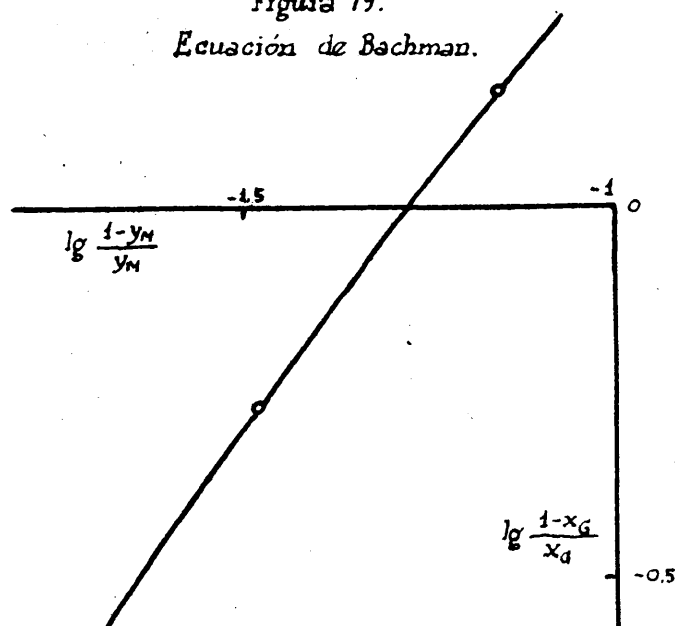


Figura 80.  
Ecuación de Othmer.

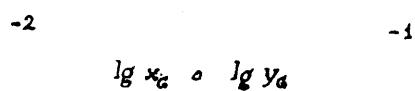


Figura 81.  
Ecuación de Hand para la isoterma.

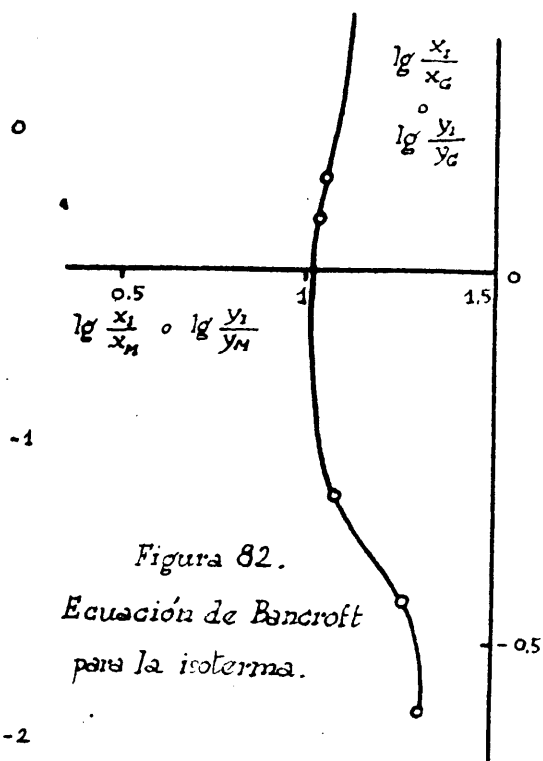


Figura 82.  
Ecuación de Bancroft  
para la isoterma.



muestra que la ecuación no se cumple.

Ecuación de Bancroft-Lincoln.-Los valores son:

$x_I/x_G$  0,360 1,184 3,23 0,253 0,499 1,320 1,500 4,33 20,66  
 $x_I/x_M$  18,65 10,75 10,98 20,00 12,00 11,53 0,012 0,026 0,066  
 y están representados en la figura 82. La ecuación no se cumple.

Resumen de las correlaciones.

Rectas de reparto.

Sistema	Nernst	Bancroft	Bachman	Othmer	Tarasenkov
1	B	B	B	Aprox.	Aprox.
2	-	-	B	M	B
3	B	Aprox.	B	Aprox.	B

Isoterma de saturación.

Sistema	Nernst gen.	Bancroft-Lincoln.
1	M	M
2	M	M
3	M	M

Sistema	Clase de aceite	Componentes grasos	Disolvente	Temp. °C.
1	Hígado de bacalao	Insap-Aceite neut.	Metanol	40
2	id	id	Etanol	20
3	Hígado de merluza	id	Metanol	25

Aprox. significa que la ecuación se cumple aproximadamente.

B	id	id	id	.
M	id	id	no se cumple.	

#### CONCLUSIONES.

1ª.-La ecuación de Bachman se cumple en los tres sistemas estudiados y, por tanto, es la de carácter más general.

2ª.-La ecuación de Nernst generalizada, a excepción de uno de los sistemas, en que no es posible su determinación, se cumple también.

3º.-La ecuación de Tarasonkov.se cumple bastante bien en los tres sistemas.

4º.-Las ecuaciones para la isoterma de saturación no se cumplen en ninguno de los sistemas.

TERCERA PARTE

TEORIA DE LA EXTRACCION CON DISOLVENTES.



## GENERALIDADES.

Como se verá más adelante, al aplicar los métodos de cálculo a casos particulares, la importancia de los métodos de extracción es casi definitiva en lo que se refiere a rendimiento y cantidad de disolvente a utilizar. Por ello se juzga conveniente resumir brevemente estos métodos y dar un esquema de cada uno para su mejor comprensión.

Los métodos, en general, pueden dividirse en continuos y discontinuos. A los primeros y por las características especiales de la extracción con disolventes, pertenecen solamente los de contracorriente en torres, de los cuales es una modalidad la extracción con reflujo. En cuanto a los segundos, existen las tres clases de extracción sencilla, múltiple y en contracorriente.

### Extracción discontinua.

#### Extracción sencilla.-

En esta, la mezcla a tratar y el disolvente se ponen juntos en las cantidades convenientes, se agitan y se dejan separar las dos capas formadas. Si la agitación es suficiente, se alcanza el equilibrio. Este método, generalmente, no es conveniente. El esquema correspondiente es el dado en la figura 83, en que se supone que

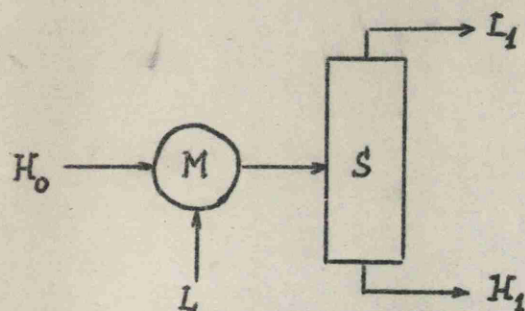


Figura 83.

$H_0$  Alimentación .  $L$  Disolvente  
 $L_1$  Capa del extracto .  $H_1$  Capa del refinado  
 $M$  Mezclador .  $S$  Decantador

la alimentación tiene una densidad mayor que el disolvente. A veces, la mezcla y la separación se hacen en el mismo aparato, pero aquí se ha supuesto que se hace de forma independiente.



### Extracción múltiple.-

La cantidad total de disolvente a usar, se divide en varias porciones y con ellas se va tratando sucesivamente la alimentación. En la bibliografía americana se designa muchas veces este método como "cocurrent". Utilizando una cantidad conveniente de disolvente y un número de estados apropiado, por este método se puede eliminar de la alimentación casi totalmente aquel componente que interese, aunque, claro es, a costa de un gran consumo de disolvente. Consecuentemente, la concentración de la capa del extracto en dicho

componente es baja.

Si se cumple la ley ideal de distribución, los mejores resultados se obtienen para un mismo número de estados e igual cantidad de disolvente, cuando esta se

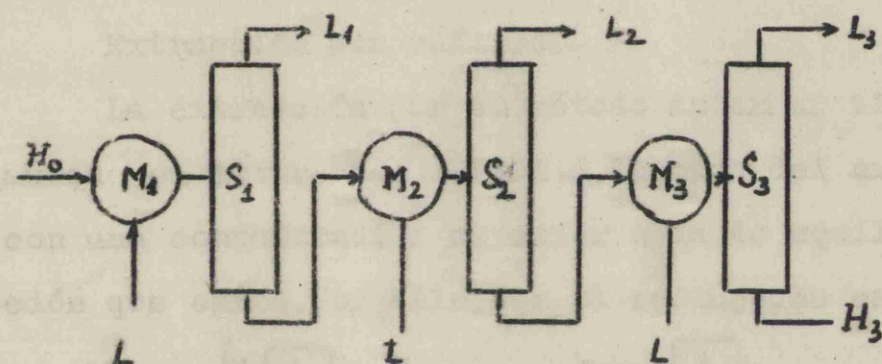


Figura 84

divide en porciones iguales. El esquema para los tres estados se da en la figura 84, en la que las letras conservan el mismo significado que en la anterior. Como ejemplo práctico de este método está el conocido extractor Soxhlet en que el disolvente nuevo se obtiene por destilación de la capa del extracto.

### Extracción en contracorriente.-

La alimentación y el disolvente entran por extremos opuestos del sistema siguiendo direcciones opuestas. Es el método corriente-

mente más eficaz y por ello el más seguido industrialmente. Un esquema para un sistema de tres estados se da en la figura

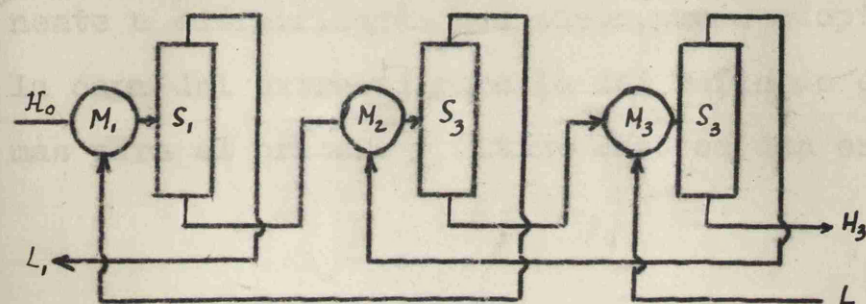


Figura 85.



## METODOS DE CALCULO.

Existen los métodos de cálculo gráficos y analíticos, prefiriéndose unos a otros según las condiciones de cada caso particular. En lo que sigue se supondrá que la alimentación solo presenta una fase, que el disolvente es totalmente miscible con el componente a extraer y solo parcialmente con el otro y que el contacto es lo suficientemente íntimo para alcanzarse el equilibrio, correspondiendo esta última condición a la definición de piso teórico. El trabajo más importante en lo que se refiere a métodos de cálculo se debe a Varteressian y Fenske (44).

Contacto sencillo.-

Siempre que sea posible, para que no haya confusión, se designará con  $H_0$  la alimentación y con  $H$  y subíndices la capa del refinado para los distintos estados y con  $L_{N+1}$  el disolvente y  $L$  con subíndices la capa del extracto, todos ellos en kg/hora. Las composiciones seguirán las normas de todo lo antes expuesto y los subíndices respectivos indicarán de una parte el estado de que se trate y de otra el componente a que se refiere.

Así pues, estableciendo los balances de material total, de ácidos grasos, de disolvente y de grasa neutra para un estado que se designará como estado 1, se tiene:

$$(a) \quad H_0 + L_{N+1} = H_1 + L_1$$

$$(b) \quad H_0 x_{0A} = H_1 x_{1A} + L_1 y_{1A}$$

$$(c) \quad H_0 x_{0M} + L_{N+1} = H_1 x_{1M} + L_1 y_{1M}$$

$$(d) \quad H_0 x_{0G} = H_1 x_{1G} + L_1 y_{1G}$$

en que los subíndices  $M$  y  $G$  se refieren al disolvente (metanol) y a la grasa neutra respectivamente.

Resolviendo el sistema formado por (a), (b) y (c), se tienen los siguientes valores:



$$L_1 = \frac{(1 - x_{0M})x_{1A} - (1 - x_{1M})x_{0A}}{(1 - y_{1M})x_{1A} - (1 - x_{1M})y_{1A}} H_0 \quad [1]$$

$$H_1 = \frac{x_{0A}}{x_{1A}} \frac{y_{1A} (1 - x_{0M})x_{1A} - (1 - x_{1M})x_{0A}}{x_{1A} (1 - y_{1M})x_{1A} - (1 - x_{1M})y_{1A}} H_0 \quad [2]$$

De análoga forma, tomando (a), (b) y (d), se tiene:

$$L_1 = \frac{x_{0A} x_{1G} - x_{0G} x_{1A}}{y_{1A} x_{1G} - y_{1G} x_{1A}} H_0 \quad [3]$$

$$H_1 = \frac{x_{0G} y_{1A} - x_{0A} y_{1G}}{x_{1G} y_{1A} - x_{1A} y_{1G}} H_0 \quad [4]$$

y de (a) resulta  $L_{N+1} = L_1 + H_1 + H_0$ .

Por tanto, si se conoce la composición de la alimentación ( $x_{0A}$ ,  $x_{0M}$ ,  $x_{0G}$ ) y la que se desea obtener ( $x_{1A}$ ,  $x_{1M}$ ,  $x_{1G}$ ), como los valores  $y_{1A}$ ,  $y_{1M}$ ,  $y_{1G}$  tienen que estar en equilibrio con los últimos, se puede conocer la cantidad de disolvente necesaria,  $L_{N+1}$  y las de las capas del refinado y del extracto,  $H_1$  y  $L_1$ , para el valor que se desee de  $H_0$ .

Gráficamente el problema es más sencillo. En el diagrama de equilibrio correspondiente, representado en la figura 87,  $x_0$  es la

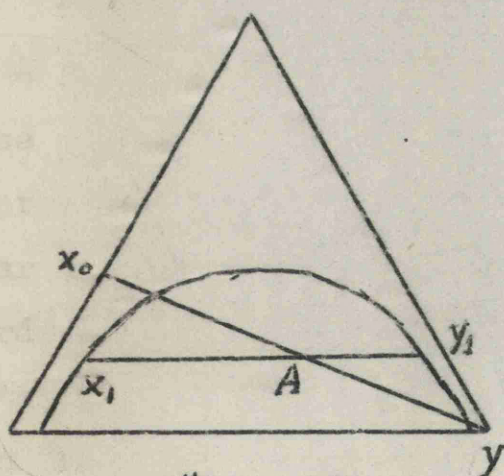


Figura 87.

composición del aceite original; si se quiere pasar a una composición  $x_1$ , como  $y_1$  queda fijado ya que se trata del otro extremo de la recta de reparto que pasa por  $x_1$ , puede escribirse, aplicando la regla de la palanca:

$$H_0 \cdot \overline{x_0 A} = L_{N+1} \cdot \overline{A y} ; H_1 \cdot \overline{x_1 A} = L_1 \cdot \overline{A y_1} ;$$

$$L_{N+1} + H_0 = L_1 + H_1 \quad \text{con lo cual puede hallarse } L_1, H_1 \text{ y } L_{N+1}.$$

#### Contacto múltiple.--

Es preciso aquí tener en cuenta el número de estados y la forma en que se divide la cantidad total de disolvente. Es decir, que con una cantidad y composición de la alimentación fijas y con



un número definido de estados se llega a una composición final diferente según se distribuya el disolvente entre los distintos contactos. De igual forma, fijadas las condiciones iniciales y la distribución del disolvente, las composiciones finales dependen del número de estados.

Si se suponen iguales decrementos de acidez en la fase acetosa y se conocen las composiciones inicial y final así como el número de estados, es fácil hallar las cantidades de disolventes en cada estado y las capas de extracto y de refinado obtenidas en cada uno sin más que aplicar sucesivamente las fórmulas desarrolladas para el contacto sencillo.

Por consiguiente, puede escribirse, para un número de estados  $n$ :

$$H_n = H_0 \prod_{i=1}^{i=n} \frac{x_{(i-1)G} y_{iA} - x_{(i-1)A} y_{iG}}{x_{iG} y_{iA} - x_{iA} y_{iG}} \quad [5]$$

$$L_n = \frac{x_{(N+1)G} x_{nG} - x_{(n-1)G} x_{nA}}{y_{nA} x_{nG} - y_{nG} x_{nA}} H_0 \prod_{i=1}^{i=n-1} \frac{x_{(i-1)G} y_{iA} - x_{(i-1)A} y_{iG}}{x_{iG} y_{iA} - x_{iA} y_{iG}} \quad [6]$$

$$D_n = L_n + H_n - H_{n-1}.$$

Si se quiere usar en cada estado la misma cantidad de disolvente, es preciso tomar valores para las condiciones intermedias y efectuar tanteos hasta lograrlo.

Gráficamente el problema es una repetición de lo hecho para el contacto sencillo.

Es interesante el caso de un número de contactos infinito porque da las condiciones máximas que pueden lograrse con este método, aunque sea, como es lógico, de imposible realización. Efectuando balances diferenciales de ácidos grasos y de grasa neutra se tiene:

$$-H dx_A = x_A dH + y_A dL$$

$$-H dx_G = x_G dH + y_G dL$$

en cuyas ecuaciones, si se elimina  $H$ , se agrupan convenientemente los términos y se integra se llega a

$$\ln \frac{H_0}{H_N} = \int_{x_{NA}}^{x_{oA}} \frac{dx_A}{y_A \left( \frac{x_G}{y_G} - \frac{x_A}{y_A} \right)} + \int_{x_{oG}}^{x_{NG}} \frac{dx_G}{y_G \left( \frac{x_G}{y_G} - \frac{x_A}{y_A} \right)} \quad [7]$$

En estas ecuaciones, las composiciones  $x$  e  $y$  son las de equilibrio. El valor del primer miembro se obtiene integrando gráfica y separadamente los dos sumandos del segundo. Conocido  $H_0$  se halla así  $H_N$ .

El valor de  $L_N$  se halla a partir de cualquiera de los balances antes citados. Sea el de ácidos. Despejando  $dL$  e integrando se obtiene

$$L_N = \int_{H_N}^{H_0} \frac{x_{oA}}{y_A} d(H x_A) \quad [8]$$

Para conocer el valor de  $L_N$  es preciso integrar gráficamente y para ello se necesita hallar  $H$  para distintos valores de  $x_A$  calculados a partir de la ecuación [7].

#### Contacto en contracorriente.-

Los dos problemas que pueden presentarse en la práctica son: 1º) Fijado el número de contactos, las composiciones inicial y final de la fase aceitosa y la concentración inicial de disolvente, calcular las concentraciones intermedias de la fase aceitosa y la final de la fase alcohólica y 2º) Conocidas las composiciones inicial y final de ambas fases conocer el número necesario de contactos.

El problema de calcular analíticamente el número de contactos necesarios presenta tales complicaciones que no se suele usar. Por ello no será tratado aquí. La resolución, cuando se  ~~fija~~ el número de estados es más sencilla aunque tampoco sea rápida. Se establecen balances de material total y de dos de los componentes para cada estado y para el sistema considerado como un conjunto, pero como el número de incógnitas sobrepasa a las ecuaciones en

tres, es preciso, a menos que se disponga de relaciones nuevas entre las variables (ecuaciones de la isoterma de saturación y de la curva de distribución de equilibrio), fijar tres, por lo menos, de dichas variables. Corrientemente, lo que se suele hacer es fijar las condiciones intermedias y hallar, a partir de los balances de cada estado, las restantes variables, que, si se han tomado los valores apropiados, deben coincidir. Cuando el número de estados es grande el método es muy laborioso ya que requiere  $n-1$  tanteos, siendo  $n$  el número de estados.

Por todos los inconvenientes que presenta el método analítico la resolución se acostumbra a hacerla por el método gráfico, propuesto por Hunter y Nash (45), que se basa en la conocida propiedad de que en un diagrama triangular la suma algébrica de las composiciones representadas por dos puntos está en la recta determinada por ellos. Si se representa por  $y_A$  la composición en ácidos grasos libres del disolvente que entra (comunmente cero), los balances de ácidos grasos en dos estados en contracorriente son:

$$H_0 x_{0A} + L_2 y_{2A} = H_1 x_{1A} + L_1 y_{1A} ; \quad H_1 x_{1A} + L y_A = H_2 x_{2A} + L y_{2A}$$

de donde

$$H_0 x_{0A} - L_1 y_{1A} = H_1 x_{1A} - L_2 y_{2A} = H_2 x_{2A} - L y_A ,$$

lo cual indica que si se unen los puntos que representan las composiciones  $x_0$  e  $y_1$ ,  $x_1$  e  $y_2$  y  $x_2$  e  $y_A$ , las tres rectas que se obtienen se cortan en un punto. Por consiguiente, la resolución cuando

se fija el número de contactos se hace de la forma siguiente, (vease figura 38):

Se traza la recta que pasa por  $x_2$  e  $y_A$  y la recta de reparto que define  $x_2$  fija  $y_2$ ; por tanteo se

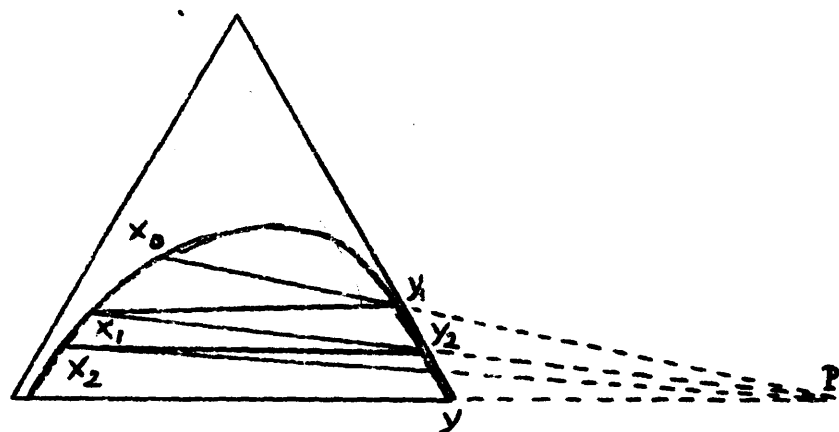
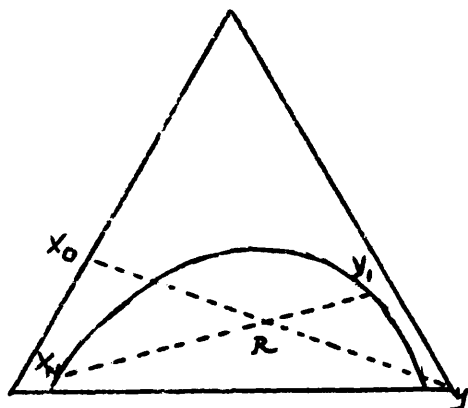


Figura 38.

sitúa la recta de reparto  $x_1y_1$  de modo que las rectas que pasen por  $x_1$  e  $y_2$  y por  $x_0$  e  $y_1$  coincidan en un punto sobre la recta que pasa por  $x_2$  e  $y_A$ .

Si lo que se trata de hallar es el número de contactos o pisos teóricos, el método es aún más sencillo y excluye el tanteo. Se trazan las rectas  $x_0y_1$  y  $x_Ny_A$  (en el supuesto de que el disolvente entre puro) determinando así el punto de operación P; por  $y_1$  se traza la recta de reparto correspondiente y así se halla  $x_1$ ; la unión de éste con el punto de operación, en su intersección con la isoterma da  $y_2$ , desde aquí se traza la recta de reparto y se halla  $x_2$  y así se continúa hasta que al trazar una recta de reparto se halle un valor igual o menor que  $x_N$ . El número de rectas de reparto necesarias determina el de pisos teóricos.

Un caso especial que también puede presentarse consiste en conocer las composiciones inicial y final de la fase aceitosa y la composición inicial de la fase alcohólica así como las cantidades iniciales de ambas fases. La resolución, entonces, se reduce a la de hallar el número de contactos necesarios sin más que tener en cuenta que es posible hallar la composición final de la fase alcohólica por medio de las propiedades de los diagramas ternarios, de la forma siguiente. Puede suponerse que el sistema total efectúa



*Figura 89.*

la mezcla de  $x_0$  e  $y_A$  para dar  $x_N$  e  $y_1$ ; uniendo las composiciones en el diagrama triangular (vease la figura 89) las dos rectas definen un punto R. En el problema anterior la situación de este punto no es conocida ya que tampoco se



conoce la de  $y_1$ , pero sí puede ser hallada teniendo en cuenta que

$$H_0 \cdot \overline{x_0} R = L \cdot \overline{R y_A} \quad \text{de donde} \quad \overline{R y_A} = \frac{H_0}{L + H_0} \overline{x_0 y_A}.$$

La ~~se~~ solución en el diagrama ~~rectangular~~, sugerida por Varteressian y Fenske (44), se lleva a cabo trazando primeramente la curva de equilibrio en función del componente que se distribuye. Si se hace un balance de ácidos grasos libres entre una sección comprendida entre los pisos  $n$  y  $n+1$  y el último piso, se tiene:

$$H_n x_{nA} + L y_A = H_N x_{NA} + L_{n+1} y_{(n+1)A}$$

y como en este caso,  $y_A = 0$ , resulta, dividiendo por  $L_{n+1}$

$$y_{(n+1)A} = \frac{H_n}{L_{n+1}} x_{nA} - \frac{H_N}{L_{n+1}} x_{NA}$$

que representa la ecuación una línea que tiene el mismo significado que las líneas de operación en destilación y en absorción y que recibe también ese nombre. Ya que  $H_n$  disminuye y  $L_{n+1}$  aumenta, según aumenta el número de estados, la curva será ligeramente cóncava hacia la curva de equilibrio, siendo la influencia del término

$H_N x_{NA} / L_{n+1}$  bastante pequeña. En muchos casos puede suponerse la con gran aproximación como una recta. Su trazado, en aquellos casos en que no pueda ser considerada como recta, se hace a partir del diagrama triangular por medio de rectas que partan del punto de operación y corten a la isoterma, tomando la composición del componente que se distribuye en las dos intersecciones obtenidas.

Una vez construida la curva de operación, el número de contactos se halla trazando una quebrada formada de horizontales y verticales entre las curvas de equilibrio y de operación de manera análoga al conocido método de McCabe-Thiele aplicado a la destilación, hasta que se alcanza la composición final. Cuando el número de estados es fijo, así como las condiciones finales de ambas fases y la inicial de la fase aceitosa, el método es un poco más complejo si la curva de operación no puede ser considerada recta, ya que es preciso trazar para cada tanteo la curva de operación correspon-

diente. Si no ocurre así, el problema es mucho más sencillo y puede ser resuelto al segundo o tercer tanteo gráfico ya que basta, trazada la curva de equilibrio, dibujar una recta de operación y trazar la quebrada correspondiente al número de estados viendo si los extremos de ésta y de la recta coinciden.

Cuando el número de pisos teóricos es pequeño, el método gráfico de cálculo basado en el diagrama triangular presenta ventajas en cuanto a rapidez y exactitud sobre el basado en coordenadas rectangulares; no ocurre así cuando el número de pisos es elevado ya que entonces el punto de operación se aleja mucho y los errores de dibujo son grandes. Martínez Moreno (47) ha obviado esta dificultad aplicando la semejanza de triángulos a este procedimiento, más, a pesar de todo, entonces es mas conveniente la representación rectangular.

Si la extracción en contracorriente se lleva a cabo en un número infinito de contactos, la capa del extracto que sale llega a ponerse en equilibrio con la alimentación que entra y entonces, su composición viene dada por el extremo de la recta de reparto que parte de  $x_0$ . El cálculo de  $L$ ,  $L_1$  y  $H_N$  es, por tanto, inmediato, deduciéndose de los correspondientes balances de ácidos grasos, grasa neutra y total.

Gráficamente, el problema es análogo y equivale al de un contacto sencillo en que se produjeran  $L_1$  y  $H_N$  a partir de  $H_0$  y  $L$ .

TEORIA DE LAS COLUMNAS DE EXTRACCION.

Todas las operaciones en que se ~~realiza~~ una transmisión, bien sea de calor o de material, han hallado una ayuda considerable en la llamada teoría de las películas de tránsito o teoría de las dobles capas, que fué sugerida por Whitman en 1924 y que despues ha recibido un considerable incremento por parte de numerosos investigadores.

La teoría se basa en la existencia ~~en~~ la superficie de separación entre dos fases, de dos películas relativamente inmóviles, a través de las cuales se realiza el paso de aquel o aquellos componentes que se distribuyen, supuesta sea la transmisión de material; por el contrario, el resto de cada una de las fases se supone que está en circulación, de modo que la concentración de dicho componente es constante.

Así, pues, el paso de material, dentro de una fase, de una zona a otra tiene lugar por difusión forzada, mientras que a través de las películas de tránsito lo hace por difusión natural y por consiguiente, en la interfase hay equilibrio entre las concentraciones, existiendo hacia uno y otro lado gradientes de concentración hasta llegar a los cuerpos principales. en que, como ya se ha dicho antes, las concentraciones son constantes.

Cuando se trata de gases la existencia de una teoría molecular bien desarrollada hace posible que haya ecuaciones como la de Maxwell que dan el coeficiente de difusión en función de magnitudes generalmente conocidas. En los líquidos, la cuasiordenación de sus moléculas hace que la atracción molecular intervenga grandemente por lo que no existe una teoría cinética de ellos y no hay ecuación análoga a la citada de Maxwell.

Sin embargo, ya que el mecanismo de difusión molecular es análogo al de los gases, Stefan (48) estableció la ecuación

$$-dc_A = \alpha_{AB} c_A c_B (u_A - u_B) dB' \quad [9]$$

donde  $c_A, c_B$  concentraciones de los componentes A y B en kmol/m<sup>3</sup>.

$u_A, u_B$  velocidades de difusión en m/h.

$B'$  distancia medida a lo largo de la dirección de difusión en m.

y  $\alpha_{AB}$  una constante de proporcionalidad.

De ella y suponiendo que solo se difunde el componente A ( $u_B=0$ ), y llamando N al número total de kmoles que pasan por hora a través del área A en m<sup>2</sup> ( $N/A = u_A c_A$ ), se llega a

$$-dc_A = \alpha_{AB} c_B \frac{N}{A} dB' \quad [10]$$

de donde, supuesto alcanzado el estado estacionario ( $-dc_A = dc_B$ )

$$N = \frac{A}{\alpha_{AB} c_B} \frac{dc_B}{dB'} = \frac{A}{\alpha_{AB}} \frac{d \ln c_B}{dB'} \quad [11]$$

De la definición de N se tiene que  $N/A = u_A c_A$  y en el estado estacionario  $N/A = u_A c_A = -N_B/A = -u_B c_B$  y substituyendo en la ecuación de Stefan

$$-dc_A = \alpha_{AB} u_A c_A (c_A + c_B) dB' \quad " \quad u_A c_A = \frac{1}{\alpha_{AB} c} \frac{dc_A}{dB'}$$

siendo  $c = c_A + c_B$ . Llevando este valor de  $u_A c_A$  a la ecuación de continuidad, expresada por

$$\frac{\partial (u_A c_A)}{\partial B'} + \frac{\partial c_A}{\partial \theta} = 0 \quad [12]$$

se tendrá:

$$-\frac{\partial c_A}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial B'} \left( \frac{1}{\alpha_{AB} c} \frac{\partial c_A}{\partial B'} \right) = \frac{\partial}{\partial B'} \left( D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial B'} \right)$$

siendo  $D_{AB} = 1 / \alpha_{AB} c \quad [13]$  en que  $D_{AB}$  es la difusividad de A a través de B en m<sup>2</sup>/hora.

Llevando este valor de  $D_{AB}$  a [11] se obtiene

$$N = D_{AB} c A \frac{d \ln c_B}{dB'} \quad [14]$$

ecuación fundamental para la difusión en la película líquida. Si se quiere integrarla es preciso conocer la relación entre  $c_B$  y  $c$ , que generalmente no se conoce. Ahora bien, para  $c_{B=0}$  y  $c_B = c$ , esta relación es lineal y puede escribirse que  $c = m c_B + n$ . Entonces, integrando entre los límites de la concentración en la fase y en la interfase

$$\frac{N B'}{D_{AB} A} = m (c_{BF} - c_{Bi}) + n \ln \frac{c_{BF}}{c_{Bi}} = c_{ML} \ln \frac{c_{BF}}{c_{Bi}} \quad [15]$$

siendo  $c_{ML} = m \frac{c_{BF} - c_{Bi}}{\ln \frac{c_{BF}}{c_{Bi}}} + n = m c_{BM} + n$ . Como generalmente

$c_{BF}$  y  $c_{Bi}$  no llegan a ser muy diferentes, puede emplearse la media aritmética  $c_{MA}$  en vez de la logarítmica para el valor de  $c_{ML}$ . Entonces [15] se convierte en

$$N = \frac{D_{AB} A c_{MA}}{B'} \ln \frac{c_{BF}}{c_{Bi}} \quad [16]$$

Expresando las concentraciones en función de las respectivas fracciones molares ( $c_{BF} = x_B c_F$ ;  $c_{Bi} = x_{Bi} c_i$ ) y suponiendo que la concentración sea aproximadamente igual en la fase que en la interfase ( $c_F = c_i$ )

$$N = \frac{D_{AB} A c_{MA}}{B'} \ln \frac{x_B}{x_{Bi}} \quad [17] \quad \text{o bien}$$

$$N = \frac{D_{AB} A c_{MA}}{B'} \frac{x_B - x_{Bi}}{\ln \frac{x_B}{x_{Bi}}} = \frac{D_{AB} A c_{MA}}{B' x_{BM}} (x_B - x_{Bi}) \quad \text{siendo}$$

$$x_{BM} = (1 - x_A)_M = \frac{(1 - x_A) - (1 - x_{A1})}{\ln \frac{1 - x_A}{1 - x_{A1}}}$$

y dado que  $x_B = 1 - x_A$ ,  $x_{Bi} = 1 - x_{A1}$

$$N = \frac{D_{AB} A c_{MA}}{B' x_{BM}} (x_{A1} - x_A) \quad [18].$$

$$\text{Haciendo } k_L = \frac{D_{AB}}{B' x_{EM}} \quad N = k_L A c_{MA} (x_{Ai} - x_A) = k_L A (c_{Ai} - c_A) \quad [19]$$

Se ha llegado a una ecuación general que relaciona las concentraciones en la fase y en la interfase del componente que se distribuye, con la cantidad de componente que se transmite por unidad de tiempo, para un punto de una columna de extracción.

Las unidades en que se expresa  $N$  depende de las que se usen para  $x, c, A$  y  $k_L$ . Expresandose  $x$  en  $\text{kmol/kmol}$ ,  $c$  en  $\text{kmol/m}^3$  y  $A$  en  $\text{m}^2$  las unidades en que viene dado  $k_L$  son:  $\text{m/h}$  deducidas de su definición y por tanto las de  $N$  son  $\text{kmol/h}$ .

Interesa ahora considerar la torre como un conjunto, para lo cual habrá de tomarse como base un volumen de torre  $dV$  que proporcione un área de transmisión  $dA$ . Con objeto de seguir de ahora en adelante la misma nomenclatura se adoptará la siguiente:

$c_A$ , concentración en la fase aceitosa ( $\text{kg ácidos grasos libres/m}^3$ ).

$c_A'$ , concentración en la fase alcohólica ( $\text{kg ácidos grasos libres/m}^3$ ).

$c_{Ai}$ , concentración en la interfase (capa aceitosa) ( $\text{kg ácidos grasos libres / m}^3$ ).

$c_{Ai}'$ , concentración en la interfase (capa alcohólica) ( $\text{kg ácidos grasos libres/m}^3$ ).

$x_A$ , composición en peso de la fase aceitosa ( $\text{kg ácidos grasos libres/kg fase}$ ).

$y_A$ , composición en peso de la fase alcohólica ( $\text{kg ácidos grasos libres/kg fase}$ ).

$x_{Ai}$ , composición en peso en la interfase (capa aceitosa) ( $\text{kg ácidos grasos libres/kg fase}$ ).

$y_{Ai}$ , composición en peso en la interfase (capa alcohólica) ( $\text{kg ácidos grasos libres/kg fase}$ ).

La ecuación [19], puesta en forma diferencial, se transforma para las dos fases y teniendo en cuenta que el soluto transmitido

debe pasar através de las dos películas en

$$dN = k_A (c_A - c_{Ai}) dA = k_M (c'_{Ai} - c'_A) dA \quad [20]$$

y ya que  $c_A = c_1 x_A$  y  $c_{Ai} = c_2 x_{Ai}$ , así como  $c'_A = c'_1 y_A$  y  $c'_{Ai} = c'_2 y_{Ai}$  pueden tomarse valores medios para  $c_1$  y  $c_2$  y  $c'_1$  y  $c'_2$ , respectivamente; estos valores medios, se designarán de ahora en adelante por  $\bar{c}$  y  $c_m$  obteniéndose

$$dN = k_A \bar{c} (x_A - x_{Ai}) dA = k_M c_m (y_{Ai} - y_A) dA \quad [21]$$

Teniendo en cuenta lo hecho en la ecuación [19], y como aquí se usan fracciones en peso en lugar de fracciones molares,  $dN$  vendrá expresado en kg/h. Entonces el coeficiente  $k_A$  y también  $k_M$ , estarán dados en m/h, es decir, que tendrán las dimensiones de una velocidad. Esto es mucho más sencillo que los valores corrientemente dados en que  $k_A$  o  $k_M$  vienen expresados en  $\frac{\text{kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$  o aún mas indefinidamente por  $\frac{\text{kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \Delta c}$  o  $\frac{\text{kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{unidad de concent.}}$ .

Ya que se trata de dos películas líquidas, el tratamiento será el mismo para una que para otra, de modo que solo se hará para una de ellas y únicamente se darán los resultados para ambas.

Si se representa por  $X$  los kg de ácidos grasos libres por kg de material inerte que pasa a través de la torre, puede admitirse con un pequeño error que  $X \approx \frac{x_A}{1 - x_A}$ .

// En realidad el valor de  $X$  depende también de  $x_M$ , puesto que  $X = \frac{x_A}{1 - x_A - x_M}$  pero esta diferencia puede despreciarse teniendo en cuenta que, como puede comprobarse en los casos prácticos análogos al que se trata, el error que así se comete es de orden semejante y de signo contrario al de tomar como valor de  $1 - x_A$  el cociente de  $\bar{H}$ , kg de material aceitoso inerte que pasa a través de la columna por unidad de tiempo y  $\frac{H_O + H_N}{2}$ , flujo másico medio de fase

aceitosa en k/h.

Se ha creído conveniente el justificar numéricamente lo anteriormente expuesto con los datos obtenidos en las experiencias que serán descritas después. En primer lugar se han calculado las diferencias entre los gastos de fase aceitosa y fase alcohólica en los dos extremos de la columna, a fin de justificar el empleo de la media aritmética para el gasto medio de ambas fases a lo largo de la columna. Los resultados se dan en la tabla siguiente, habiéndose tomado como tipo los valores de  $H_0$  y  $L$ , para el cálculo de los porcentajes de desviación de  $H_N$  y  $L_1$ , respectivamente.

Experiencia	$H_0$	$H_N$	$-\Delta$	%	$L$	$L_1$	$\Delta$	%
1	0,280	0,269	0,079	25,6	0,224	0,294	0,070	31,2
2	0,088	0,069	0,019	21,6	0,096	0,115	0,019	19,8
3	0,195	0,151	0,044	22,6	0,138	0,232	0,044	23,4
4	0,435	0,409	0,026	6,0	0,165	0,191	0,026	15,7
5	0,408	0,311	0,097	23,8	0,507	0,604	0,097	19,1

Con el fin de hacer comparables estos resultados, se harán los cálculos primero para la fase aceitosa y en cada una para las secciones superior e inferior de la columna. Evidentemente, el peso de ácidos grasos libres por unidad de sustancia inerte (grasa neutra en este caso) viene dado por

$$X = \frac{x_A}{1-x_A-x_M} \quad \text{de la cual}$$

se ha adoptado la simplificación  $X \approx \frac{x_A}{1-x_A}$ . A su vez, el gasto de material inerte viene dado por  $\bar{H} = H(1-x_A-x_M)$  ha-

biéndose tomado la forma mas sencilla  $\bar{H} \approx H(1-x_A)$ . En las tablas siguientes aparecen estos resultados.

Fase aceitosa. Sección superior.

Experiencia	$x_A$	$x_M$	$1-x_A$	$1-x_A-x_M$	$X'$	$X$	$-\Delta$	%
1	0,250	0,074	0,750	0,676	0,333	0,369	0,036	9,75
2	0,250	0,074	0,750	0,676	0,333	0,369	0,036	9,75
3	0,250	0,074	0,750	0,676	0,333	0,369	0,036	9,75
4	0,290	0,065	0,710	0,645	0,408	0,449	0,041	9,12
5	0,226	0,058	0,774	0,716	0,292	0,315	0,023	7,3



# Sección superior.

Experiencia	$1-x_A$	$\bar{H}'$	$1-x_A-x_M$	$\bar{H}$	$\Delta$	%
1	0,750	0,210	0,676	0,0895	0,0265	10,9
2	0,750	0,066	0,676	0,0595	0,0065	10,9
3	0,750	0,146	0,676	0,132	0,014	10,6
4	0,710	0,308 <sub>7</sub>	0,645	0,280 <sub>5</sub>	0,028	10,0
5	0,774	0,316	0,716	0,292	0,024	8,2

Los errores son del orden del 10% y puede observarse que los incrementos tienen signos contrarios; de ahí que corrientemente ambos se anulen.

Lo mismo se ha hecho para la sección inferior, apareciendo los resultados en las tablas siguientes.

Experiencia	$x_A$	$x_M$	$1-x_A$	$1-x_A-x_M$	$X'$	$X$	$-\Delta$	%
1	0,074	0,050	0,926	0,876	0,080	0,084	0,004	4,7
2	0,091	0,049	0,909	0,860	0,100	0,106	0,006	5,8
3	0,089	0,053	0,911	0,858	0,097	0,103	0,006	5,8
4	0,215	0,110	0,785	0,675	0,274	0,318	0,044	13,8
5	0,044	0,041	0,956	0,915	0,046	0,048	0,002	4,1

Experiencia	$1-x_A$	$\bar{H}'$	$1-x_A-x_M$	$\bar{H}$	$\Delta$	%
1	0,926	0,052 <sub>5</sub>	0,886	0,084	0,010 <sub>5</sub>	5,0
2	0,909	0,062 <sub>7</sub>	0,860	0,059	0,003	5,0
3	0,911	0,137 <sub>6</sub>	0,858	0,129	0,008	6,2
4	0,785	0,321	0,675	0,276	0,045	16,3
5	0,956	0,297	0,915	0,284	0,013	4,5

Los resultados de la experiencia 4 son anómalos a causa del mal rendimiento de la torre que operaba en malas condiciones. Aquí los errores son aún mas bajos que en los anteriores cálculos.

Para la fase alcohólica solo pueden hallarse los resultados de la sección superior ya que en la inferior el disolvente entra puro. Se emplean aquí análogas ecuaciones a las anteriores. Así se

tiene 
$$Y = \frac{y_A}{1-y_A-y_G} \quad Y \neq \frac{y_A}{1-y_A} \quad \bar{L} = L(1-y_A-y_G) \quad \bar{L} \neq L(1-y_A)$$

Los resultados se expresan en las tablas siguientes.

Exper <sup>s</sup>	$y_A$	$y_G$	$1-y_A$	$1-y_A-y_G$	$Y'$	$Y$	$-\Delta$	%
1	0,188	0,019	0,815	0,796	0,227	0,232	0,005	0,5
2	0,138	0,004	0,862	0,858	0,160	0,160 <sub>9</sub>	0,000 <sub>9</sub>	2,2
3	0,153	0,012	0,847	0,835	0,180	0,183	0,003	1,6
4	0,197	0,019	0,803	0,784	0,245	0,251	0,006	2,4
5	0,130	0,011	0,870	0,859	0,149	0,151	0,002	1,3

Experiencia	$1-y_A$	$\bar{L}'$	$1-y_A-y_G$	$\bar{L}$	$\Delta$	%
1	0,812	0,239 <sub>5</sub>	0,796	0,234	0,005 <sub>5</sub>	2,3
2	0,862	0,099	0,858	0,098 <sub>7</sub>	0,000 <sub>5</sub>	0,5
3	0,847	0,196 <sub>5</sub>	0,835	0,193 <sub>7</sub>	0,002 <sub>8</sub>	1,4
4	0,803	0,153 <sub>3</sub>	0,784	0,149 <sub>7</sub>	0,003 <sub>6</sub>	2,4
5	0,870	0,525	0,859	0,519	0,006	1,1

Como una confirmación más, se comparan en la tabla siguiente, los valores de  $\bar{H}'$  obtenidos para las secciones superior e inferior de la columna.

Experiencia	$\bar{H}'$ . Secciones		$\Delta$	%
	Superior	Inferior		
1	0,210	0,194 <sub>5</sub>	0,005 <sub>5</sub>	2,4
2	0,066	0,062 <sub>7</sub>	0,003 <sub>3</sub>	5,0
3	0,146	0,137 <sub>6</sub>	0,008 <sub>4</sub>	5,7
4	0,308 <sub>7</sub>	0,321	0,012 <sub>3</sub>	4,0
5	0,316	0,297 <sub>5</sub>	0,018 <sub>5</sub>	5,8 //

Entonces [21], aplicada a la fase aceitosa solamente se convierte en

$$dN = k_A \bar{c} (x_A - x_{Ai}) dA = \bar{H} dX \text{ y como } X = \frac{x_A}{1-x_A}$$

$$dX = \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \text{ o sea que } dN = k_A \bar{c} (x_A - x_{Ai}) dA = \bar{H} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \quad [22]$$

Si se coloca adecuadamente esta ecuación y se tiene en cuenta que  $1-x_A \approx \frac{H}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)}$ , en que como media de los flujos máxicos

se toma la media aritmética, ya que la diferencia entre los valores extremos no suele llegar al 25%, se llega a

$$\frac{dx_A}{(1-x_A)(x_A-x_{A1})} = \frac{k_A \bar{c} dA}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)} \quad [23]$$

Se vió anteriormente, que el valor de  $k_A$  venía dado por  $k_A = \frac{D}{B'(1-x)}$  y que, por tanto, siendo constante para un sistema determinado y una temperatura dada la difusividad  $D$  también debe serlo el producto  $k_A B'(1-x_A)_M$ . Según las fórmulas que se darán después y que relacionan los coeficientes de transmisión con las variables de que dependen, dicho coeficiente  $k_A$  es proporcional a la potencia 0,8 de la velocidad másica o sea que para una sección dada es proporcional al gasto y ya que el coeficiente de transmisión varía inversamente al espesor de la película de tránsito, puede escribirse que

$$B' \sim \frac{1}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)^{0,8}} \quad \text{o aproximadamente} \quad B' \sim \frac{1}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)}.$$

Así pues, el grupo  $\frac{k_A (1-x_A)_M}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)}$  puede considerarse constante a lo largo de la torre. Multiplicando [23] por  $(1-x_A)_M$  se tiene:

$$\frac{(1-x_A)_M dx_A}{(1-x_A)(x_A-x_{A1})} = \frac{k_A (1-x_A)_M \bar{c}}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)} dA \quad [24]$$

El primer miembro de esta ecuación puede ahora ser integrado ya que el grupo  $\frac{k_A (1-x_A)_M \bar{c}}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)}$  es constante y el valor de cualquiera de los miembros es el número de unidades de transmisión, nombre dado por Colburn (48). Es decir, se tiene que:

$$N_A = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{(1-x_A)_M dx_A}{(1-x_A)(x_A-x_{A1})} = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{(1-x_A) \ln \frac{1-x_{A1}}{1-x_A}} = \frac{k_A (1-x_A)_M \bar{c}}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)} \int_0^A dA \quad [25]$$

y teniendo presente que A, superficie de interfase en m<sup>2</sup>, es difícil de medir, se la substituye por el producto de a, m<sup>2</sup> de superficie de interfase por m<sup>3</sup> de volúmen de torre (constante característica de cada aparato) y V, volúmen en m<sup>3</sup> de dicha torre. Entonces [25] se transforma en

$$N_A = \int_{x_{2A}}^{x_{1A}} \frac{(1-x_A)_M dx_A}{(1-x_A)(x_A+x_{Ai})} = \frac{k_A a (1-x_A)_M \bar{c}}{\left(\frac{H_0 + H_N}{2}\right)} V \quad [26]$$

Análogamente las ecuaciones basadas en la fase alcohólica son

$$N_M = \int_{y_{2A}}^{y_{1A}} \frac{(1-y_A)_M dy_A}{(1-y_A)(y_{Ai}-y_A)} = \int_{y_{2A}}^{y_{1A}} \frac{dy_A}{(1-y_A) \ln \frac{1-y_A}{1-y_{Ai}}} = \frac{k_M a (1-y_A)_M c_m}{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)} dA =$$

$$= \frac{k_M a (1-y_A)_M c_m}{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)} V \quad [26 a]$$

Por definición, se encuentra inmediatamente que

$$HTU_A = \frac{H}{N_A} = \frac{\left(\frac{H_0 + H_N}{2}\right)}{k_A a (1-x_A)_M \bar{c} S} \quad [27]$$

$$HTU_M = \frac{H}{N_M} = \frac{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)}{k_M a (1-y_A)_M c_m S} \quad [27 a]$$

De las precedentes ecuaciones se deduce que si se conocen los valores de la HTU<sub>A</sub> o de la HTU<sub>M</sub> para una columna de dimensiones y relleno conocidos, para hallar la altura necesaria que se requiere para una determinada separación, basta hallar gráficamente o por medio de las soluciones analíticas aproximadas el valor de las integrales correspondientes entre los límites dados, es decir, N<sub>A</sub> o N<sub>M</sub>, y multiplicar por el valor conocido de HTU<sub>A</sub> o HTU<sub>M</sub>, respectivamente.

Cuando 1-x<sub>Ai</sub> y 1-y<sub>A</sub> no son mayores del doble de 1-x<sub>A</sub> y 1-y<sub>Ai</sub>, respectivamente, puede usarse la media aritmética en vez de la logarítmica y entonces las ecuaciones [26] y [26 a] se transforman,

según ha demostrado Wiegand (49) en

$$N_A = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{x_A - x_{Ai}} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-x_{2A})}{(1-x_{1A})} = \frac{k_A a (1-x_A)_M \bar{c}}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)} V \quad [28]$$

$$N_M = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{y_{Ai} - y_A} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-y_{2A})}{(1-y_{1A})} = \frac{k_M a (1-y_A)_M c_m}{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)} V \quad [28 a]$$

respectivamente.

Si  $(1-x_A)$  y  $(1-y_A)$  no difieren mucho a lo largo de la torre de  $(1-x_A)_M$  y  $(1-y_A)_M$ , [26] y [26 a] se convierten en

$$N_A = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{x_A - x_{Ai}} = \frac{k_A a (1-x_A)_M \bar{c}}{\left(\frac{H_O + H_N}{2}\right)} V \quad [29]$$

$$N_M = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{y_{Ai} - y_A} = \frac{k_M a (1-y_A)_M c_m}{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)} V \quad [29 a]$$

De cualquiera de las anteriores ecuaciones, conocido el valor de las unidades de transmisión correspondientes se puede hallar los coeficientes individuales de película  $k_A$  o  $k_M$ , multiplicados por el factor  $a$  que es como aparecen corrientemente en la bibliografía.

Las unidades en que viene expresado cualquiera de ellos,  $k a$ , son 1/hora, es decir, la inversa de un tiempo. Esto tiene la ventaja de que adoptando el sistema de fórmulas y ecuaciones que se ha venido empleando a lo largo de este trabajo, no importa el sistema de unidades que se emplee, ya que el valor de la HTU siempre será una longitud, fácilmente transformable de un sistema a otro y el de los coeficientes de película  $k a$  la inversa de un tiempo, general para todos los sistemas.

Las dos películas líquidas que forman la interfase son, como se ha dicho, muy pequeñas y por tanto, la cantidad de componente a distribuir en ellas contenido es también pequeño; una vez alcanzado el estado estacionario, esta cantidad apenas varía y, por ello, todo

el componente que pasa a través de una capa lo hace también por la otra, constituyendo así las capas dos resistencias en serie.

Entonces, pueden aplicarse fórmulas análogas a las que se usaban para una sola película sin más que tener en cuenta que los potenciales de concentración son aquí distintos

$$dN = K_A (c_A - c_{Ai}^{\circ}) dA = K_M (c_{Ai}' - c_A') dA \quad [30]$$

La significación de las concentraciones es la siguiente (vease la figura 90):

$c_A$ ,  $c_A'$  concentraciones en la fase aceitosa y alcohólica, respectivamente (kg ácidos grasos libres/m<sup>3</sup>).

$c_{Ai}^{\circ}$ ,  $c_{Ai}'$  concentraciones en la fase alcohólica y aceitosa en equilibrio con  $c_A$  y  $c_A'$  (kg ácidos grasos libres/m<sup>3</sup>).

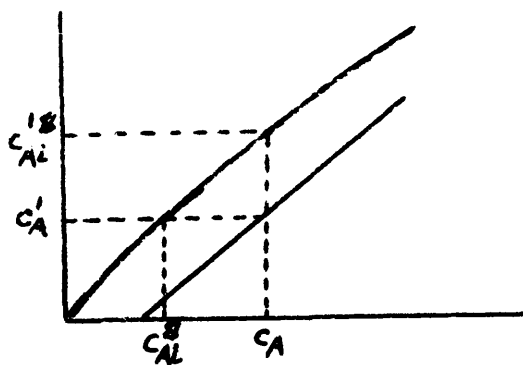


Figura 90.

De manera semejante, las unidades en que viene expresado el producto  $Ka$  son 1/hora.

Si se iguala la ecuación [21] con el miembro central de [30] se tendrá:

$$dN = k_A a (c_A - c_{Ai}^{\circ}) dV = k_M a (c_{Ai}' - c_A') dV = K_A a (c_A - c_{Ai}^{\circ}) dV$$

o bien

$$\frac{c_A - c_{Ai}^{\circ}}{1} = \frac{c_{Ai}' - c_A'}{1} = \frac{c_A - c_{Ai}^{\circ}}{1}$$

$$\frac{1}{k_A a} = \frac{1}{k_M a} = \frac{1}{K_A a}$$

Cuando puede suponerse que la línea de equilibrio es recta o puede considerarse como tal en el intervalo de que se trate,

$c_A' = m' c_{Ai}^{\circ}$  y como  $c_{Ai}'$  está en equilibrio con  $c_{Ai}$ ,  $c_{Ai}' = m' c_{Ai}$ . Substituyendo en la ecuación anterior y sumando numeradores y denominadores de la primera igualdad, se llega finalmente a :

$$\frac{1}{K_A a} = \frac{1}{k_A a} + \frac{1}{m' k_M a} \quad [31]$$

Análogamente se llega a

$$\frac{1}{K_M a} = \frac{1}{k_M a} + \frac{a'}{k_A a} \quad [31 a]$$

Puede llegarse, por tanto, al conocimiento de los coeficientes integrales de transmisión sin más que conocer los de película y la pendiente de la línea de equilibrio supuesta recta en toda su longitud o en el intervalo considerado.

La ecuación [30] aplicada a la fase aceitosa viene expresada por

$$dN = K_A a (c_A - c_{Ai}^0) dV = K_A a \bar{c} (x_A - x_{Ai}^0) dV$$

que se puede igualar también con  $dN = \bar{H} dX = \bar{H} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$ , de donde, disponiendo convenientemente:

$$\frac{dx_A}{(1-x_A)^2 (x_A - x_{Ai}^0)} = \frac{K_A a \bar{c} dV}{\bar{H}}$$

De manera análoga y con iguales suposiciones que para el valor de la película individual, se debe multiplicar por  $(1-x_A)_{MT}$  y substituir  $\bar{H}$  por su valor  $(1-x_A) \left( \frac{H_0 + H_M}{2} \right)$ , quedando finalmente

$$N_{AT} = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{(1-x_A)_{MT} dx_A}{(1-x_A)(x_A - x_{Ai}^0)} = \frac{K_A a \bar{c} (1-x_A)_{MT}}{\left( \frac{H_0 + H_M}{2} \right)} V \quad [32]$$

Y operando igualmente con la fase metanólica

$$N_{MT} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{(1-y_A)_{MT} dy_A}{(1-y_A)(y_{Ai}^0 - y_A)} = \frac{K_M a c_m (1-y_A)_{MT}}{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)} V \quad [32 a]$$

En estas ecuaciones se conserva la misma nomenclatura que en las ecuaciones correspondientes [29] y [29 a]. El simbolismo de

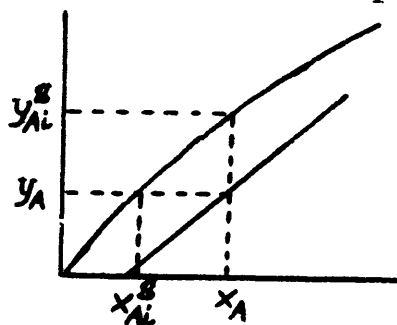


Figura 91.

$y_{Ai}^0$  y  $x_{Ai}^0$  queda mejor aclarado por la figura 91; se trata de los valores de equilibrio correspondien-

tes a  $x_A$  e  $y_A$ .  $(1-x_A)_{MT}$  y  $(1-y_A)_{MT}$  son las medias logarítmicas de los valores de  $(1-x_A)_T$  y  $(1-y_A)_T$ , es decir,

$$(1-x_A)_{MT} = \frac{(1-x_{Ai}^0) - (1-x_A)}{\ln \frac{(1-x_{Ai}^0)}{(1-x_A)}} ; \quad (1-y_A)_{MT} = \frac{(1-y_A) - (1-y_{Ai}^0)}{\ln \frac{(1-y_A)}{(1-y_{Ai}^0)}}$$

Del valor de las unidades totales de transmisión basadas en una u otra fse se pasa inmediatamente a las alturas correspondientes a una unidad de transmisión:

$$HTU_{AT} = \frac{H}{N_{AT}} = \frac{\left( \frac{H_O + H_N}{2} \right)}{K_A a (1-x_A)_{MT} \bar{c} S} \quad [33]$$

$$HTU_{MT} = \frac{H}{N_{MT}} = \frac{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)}{K_M a (1-y_A)_{MT} c_m S} \quad [33 a]$$

De igual manera que antes, si se conocen los valores de  $HTU_{AT}$  o  $HTU_{MT}$ , basta hallar el número correspondiente de unidades de transmisión para que, multiplicando por dichos valores, se encuentre la altura de torre necesaria.

Wiegand (49) ha demostrado también que cuando puede usarse la media aritmética en lugar de  $(1-x_A)_{MT}$  o  $(1-y_A)_{MT}$ , [32] y [32 a] se convierten en

$$N_{AT} = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{x_A - x_{Ai}^0} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-x_{A2})}{(1-x_{A1})} \quad [34]$$

$$N_{MT} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{y_{Ai}^0 - y_A} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-y_{A2})}{(1-y_{A1})} \quad [34 a]$$

y si  $(1-x_A)_{MT}$  y  $(1-y_A)_{MT}$  no difieren mucho en toda la columna de  $(1-x_A)$  y  $(1-y_A)$ , respectivamente

$$N_{AT} = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{x_A - x_{Ai}^0} \quad [35] \quad N_{MT} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{y_{Ai}^0 - y_A} \quad [35 a]$$

Otras fórmulas semejantes para disoluciones muy diluidas en



el caso de que el disolvente no contenga nada de componente a distribuir y las líneas de equilibrio y operación sean rectas, han sido desarrolladas por Colburn (50).

Para hallar una relación entre las HTU totales y las de película es preciso acudir a las ecuaciones [31] y [31 a]. Si en [31] se multiplica ambos miembros por la expresión  $\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right) / \bar{c} (1-x_A)_{MT}$  se tendrá

$$\frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{K_A \bar{c} (1-x_A)_{NT} S} = \frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{k_A \bar{c} (1-x_A)_{NT} S} + \frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{m' k_A \bar{c} (1-x_A)_{NT} S}$$

Si el primer sumando del segundo miembro se multiplica y divide por  $(1-x_A)_M$  y el segundo por  $\left(\frac{L + L_1}{2}\right) / c_m (1-y_A)_M$ . Entonces se tiene

$$\frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{K_A \bar{c} (1-x_A)_{NT} S} = \frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{k_A \bar{c} (1-x_A)_M S} \frac{(1-x_A)_M}{(1-x_A)_{NT}} + \frac{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)}{k_M \bar{c} c_m (1-y_A)_M S} \frac{c_m \left(\frac{H_o + H_N}{2}\right) (1-y_A)_M}{m' \bar{c} \left(\frac{L + L_1}{2}\right) (1-x_A)_{NT}}$$

En esta expresión puede observarse que el primer término es la HTU<sub>AT</sub> y en el segundo, el primer sumando contiene la HTU<sub>A</sub> y el segundo la HTU<sub>M</sub>. Con ello se transforma en

$$HTU_{AT} = HTU_A \frac{(1-x_A)_M}{(1-x_A)_{NT}} + HTU_M \frac{c_m}{m' \bar{c}} \frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)} \frac{(1-y_A)_M}{(1-y_A)_{NT}} \quad [38]$$

Las ecuaciones [31] y [31 a] han sido halladas suponiendo recta en el intervalo considerado la línea de equilibrio, es decir,  $c' = m'c$ ; si ocurre también que  $y = m''x$ , esto es, la línea de equilibrio, expresada en tantos por uno, es recta, se tendrá, ya que

$$c = \bar{c} x \quad y \quad c' = c_m y, \quad \bar{c}/c_m = m''/m' \quad y \quad \text{substituyendo en}$$

[36]

$$HTU_{AT} = HTU_A \frac{(1-x_A)_M}{(1-x_A)_{MT}} + HTU_M \frac{\left(\frac{H_O+H_N}{2}\right)}{m''\left(\frac{L+L_1}{2}\right)} \frac{(1-y_A)_M}{(1-x_A)_{MT}} \quad [37]$$

Cuando la resistencia mayor a la difusión la ofrece la película aceitosa, ésta se dice que es controlante y entonces ocurre que  $(1-x_A)_M \simeq (1-x_A)_{MT}$ . Con ello [37] se transforma en

$$HTU_{AT} = HTU_A + HTU_M \frac{\left(\frac{H_O+H_N}{2}\right)}{m''\left(\frac{L+L_1}{2}\right)} \frac{(1-y_A)_M}{(1-x_A)_{MT}} \quad [38]$$

Debe tenerse presente que cuando la línea de operación es recta,  $\frac{\left(\frac{H_O+H_N}{2}\right)}{\left(\frac{L+L_1}{2}\right)} = m'''$ , es la pendiente de dicha recta y si las líneas de equilibrio y de operación son paralelas o pueden ser consideradas como tal  $m'''=m''$  y entonces

$$HTU_{AT} = HTU_A + HTU_M \frac{(1-y_A)_M}{(1-x_A)_{MT}} \quad [39]$$

Si esto no ocurre pero las disoluciones son muy diluidas  $(1-y_A)_M \simeq (1-x_A)_{MT}$  y [38] se convierte en

$$HTU_{AT} = HTU_A + HTU_M \frac{\left(\frac{H_O+H_N}{2}\right)}{m''\left(\frac{L+L_1}{2}\right)} \quad [40]$$

Finalmente, si las disoluciones son muy diluidas y las líneas de equilibrio y de operación paralelas

$$HTU_{AT} = HTU_A + HTU_M \quad [41]$$

Todo lo que se ha hecho a partir de la ecuación [31] puede repetirse con la [31 a], sin más que multiplicar por  $\left(\frac{L+L_1}{2}\right) / c_m (1-y_A)_M S$  y agrupar convenientemente los términos. Así se llega a

$$HTU_{MT} = HTU_M \frac{(1-y_A)_M}{(1-y_A)_{MT}} + HTU_A \frac{m'_C}{C_m} \frac{\left(\frac{L+L_1}{2}\right)}{\left(\frac{H_0+H_N}{2}\right)} \frac{(1-x_A)_M}{(1-y_A)_{MT}} \quad [36 a]$$

y

$$HTU_{MT} = HTU_M \frac{(1-y_A)_M}{(1-y_A)_{MT}} + HTU_A \frac{m'' \left(\frac{L+L_1}{2}\right)}{\left(\frac{H_0+H_N}{2}\right)} \frac{(1-x_A)_M}{(1-y_A)_{MT}} \quad [37 a]$$

Con las mismas características que las ecuaciones análogas para la fase azoítica se tienen las siguientes:

$$HTU_{MT} = HTU_M + HTU_A \frac{m'' \left(\frac{L+L_1}{2}\right)}{\left(\frac{H_0+H_N}{2}\right)} \frac{(1-x_A)_M}{(1-y_A)_{MT}} \quad [38 a]$$

$$HTU_{MT} = HTU_M + HTU_A \frac{(1-x_A)_M}{(1-y_A)_{MT}} \quad [39 a]$$

$$HTU_{MT} = HTU_M + HTU_A \frac{m'' \left(\frac{L+L_1}{2}\right)}{\left(\frac{H_0+H_N}{2}\right)} \quad [40 a]$$

y la [41] que nuevamente se halla de esta forma.

Quando las disoluciones son muy diluidas y la curva de distribución puede ser considerada como recta, si no hay componente a distribuir en el disolvente que entra en la columna, un balance de material para el citado componente en una cierta sección de la torre da

$$\left(\frac{L+L_1}{2}\right) y_A = \left(\frac{H_0+H_N}{2}\right) (x_A - x_{2A}) \text{ e } y_A = \frac{\left(\frac{H_0+H_N}{2}\right)}{\left(\frac{L+L_1}{2}\right)} (x_A - x_{2A})$$

Si se quiere aplicar la ecuación [35], hay que hallar el valor de  $x_A - x_{Ai}$ . Esto es inmediato, ya que para los valores de equilibrio  $y_A = m'' x_A$ . Entonces

$$x_A - x_{Ai} = x_A - \frac{\left(\frac{H_0+H_N}{2}\right)}{m'' \left(\frac{L+L_1}{2}\right)} (x_A - x_{2A}).$$

La citada ecuación, por consiguiente, pasa a ser

$$N_{AT} = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{x_A - x_A^s} = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx}{x_A \left[ 1 - \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)} \right] + \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)} x_2}$$

Multiplicando y dividiendo por la expresión entre corchetes, se ve fácilmente que el numerador es la diferencial del denominador y, por tanto, la integral es el logaritmo neperiano del denominador. Al aplicar los límites, en el denominador solamente queda  $x_{2A}$ . Así pues, la integral final es:

$$N_{AT} = \frac{1}{\left[ 1 - \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)} \right]} \ln \left\{ \left[ 1 - \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)} \right] \left( \frac{x_{A1}}{x_{A2}} \right) + \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)} \right\} \quad [42]$$

Esta ecuación, cuyos límites de aplicación han sido ya enunciados, está representada, aplicada a la absorción, en un ábaco que figura en la pág. 1151 de la citada obra de Perry "Chemical Engineers' Handbook". 2ª ed. 1941. En dicho ábaco, aplicable también a la extracción, se entra con la relación  $x_{1A}/x_{2A}$  y la intersección con la curva correspondiente al valor de  $\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right) / m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)$  da, en ordenadas, el número de unidades totales de transmisión basadas en la fase aceitosa.

Análogamente, a partir de la ecuación [35 a] el cálculo se hace de la siguiente forma. Del balance de material y de la ecuación de la curva de equilibrio supuesta recta se obtienen los siguientes valores

$$y_A = m'' x_A \quad y_A = \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)} (x_A - x_{2A}) \quad \text{y} \quad dy = \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)} dx$$

que se substituyen en [35 a] dando lugar a

$$N_{AT} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{dy}{y_{Ai} - y_A} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{\frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)} dx}{m'' x_A - \frac{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)}{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)} (x_A - x_{A2})}$$

De manera similar y por camino semejante se llega a

$$N_{MT} = \frac{1}{\left[ \frac{m'' \left( \frac{L+L_1}{2} \right)}{\left( \frac{H_0+H_N}{2} \right)} - 1 \right]} \ln \left\{ 1 - \frac{\left( \frac{H_0+H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L+L_1}{2} \right)} \left\{ \left( \frac{x_{A1}}{x_{A2}} \right) + \frac{\left( \frac{H_c+H_N}{2} \right)}{m'' \left( \frac{L+L_1}{2} \right)} \right\} \right\} \quad [42 a]$$

El valor de  $N_{MT}$  puede ser hallado por un procedimiento basado en la fase metanómica que conduce a una ecuación análoga. Del balance de material

$$\left( \frac{L + L_1}{2} \right) y_A = \left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right) (x_A - x_{2A}) \quad x_A = \frac{\left( \frac{L + L_1}{2} \right)}{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)} y_A + x_{2A}$$

y de la ecuación de la recta de equilibrio, se obtiene

$$y_A^s = m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right) x_A = \frac{m'' \left( \frac{L + L_1}{2} \right)}{\left( \frac{H_0 + H_N}{2} \right)} y_A + m'' x_{2A}, \text{ valor que se substituye}$$

en [35 a]. Integrando se llega finalmente a

$$N_{MT} = \frac{1}{\left[ \frac{m'' \left( \frac{L+L_1}{2} \right)}{\left( \frac{H_0+H_N}{2} \right)} - 1 \right]} \ln \left\{ \frac{\left( \frac{m'' \left( \frac{L+L_1}{2} \right)}{\left( \frac{H_0+H_N}{2} \right)} - 1 \right) \left( \frac{y_{A1}}{x_{A2}} \right) \frac{1}{m''} + 1 \right\} \quad [42 b]$$

La ecuación [30], referida a la fase aceitosa y puesta en forma que en vez de concentraciones se exprese en composiciones en peso, viene dada por

$$dN = K_A a \bar{c} (x_A - x_{A1}^s) S dH, \text{ ecuación que}$$

puede ser integrada directamente si se admite un valor medio para la diferencia  $x_A - x_{A1}^s$ . Se tiene, por tanto,

$$N = K_A a \bar{c} \Delta x S H \quad [43]$$

donde  $\Delta x$  es la media logarítmica de los incrementos  $x - x^s$  en los

extremos de la torre o bien la media aritmética si uno de ellos es inferior al doble del otro. Es decir, poniendo los subíndices 1 y 2 para el extremo superior e inferior

$$\Delta x = \frac{(x_A - x_A^s)_1 - (x_A - x_A^s)_2}{\ln \frac{(x_A - x_A^s)_1}{(x_A - x_A^s)_2}}.$$

Una ecuación similar se obtiene para la fase alcohólica:

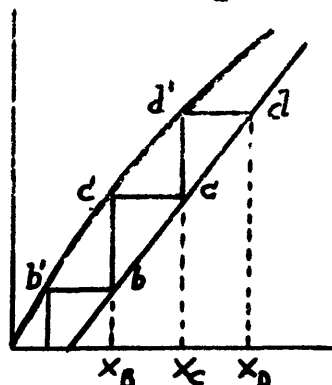
$$N = K_M a c_m \Delta y S H \quad [43 \text{ a}] \quad \text{en que} \quad \Delta y = \frac{(y_A^s - y)_1 - (y_A^s - y)_2}{\ln \frac{(y_A^s - y)_1}{(y_A^s - y)_2}}$$

Otro método de cálculo consiste en el empleo de la HETS o altura equivalente a un piso teórico (a veces designada también como HETP), que puede ser calculada por cualquiera de los métodos que se han citado anteriormente: el analítico de Varteressian y Fenske o los gráficos de Hunter y Nash (en el diagrama triangular) o de Varteressian y Fenske (en coordenadas rectangulares), siempre que se hayan hecho experiencias con una altura conocida de torre.

Pueden hallarse relaciones entre los valores de las HETS para las dos películas y el de los coeficientes totales basados en el potencial de concentración logarítmico, si se supone controlante la resistencia de una de las películas y se considera recta la curva de equilibrio en el intervalo de que se trate.

Sea la resistencia supuesta controlante la de la fase aceitosa. Entonces, la cantidad de ácidos grasos libres transmitidos de la fase aceitosa a la fase alcohólica en un piso es

$$N_p = \left( \frac{H_o + H_N}{2} \right) (x_c - x_B) \quad , \text{siguiendo la nomenclatura se-}$$



guida en la figura 92.

Aplicando la ecuación [43]

Figura 92. a ese mismo piso, se tendrá:

$$N_p = K_A a \bar{c} \Delta x (\text{HETS})_A \quad \text{en que} \quad \Delta x \text{ viene dado por}$$

$$\Delta x = \frac{(x_D - x_C) - (x_C - x_B)}{\ln \frac{(x_D - x_C)}{(x_C - x_B)}} \quad . \quad \text{Despejando el valor de HETS}_A, \text{colocan-}$$

do convenientemente los términos y llamando J al cociente  $\frac{x_D - x_C}{x_C - x_B}$

se obtiene:

$$\text{HETS}_A = \frac{\left( \frac{H_o + H_N}{2} \right) \ln J}{K_A a \bar{c} (J-1) S} \quad [44]$$

ecuación que es preciso recalcar sólo tiene validez cuando puede suponerse despreciable la resistencia de la película alcohólica y se puede emplear la media logarítmica de las concentraciones.

Cuando ocurre el caso inverso, esto es, la mayor resistencia es ofrecida por la película alcohólica, se cumple que

$$N_P = K_M a c_m \Delta y S (\text{HETS})_M \quad \text{y} \quad N_P = \left( \frac{L + L_1}{2} \right) (y_C - y_B)$$

siendo el valor de  $\Delta y$

$$\Delta y = \frac{(y_D - y_C) - (y_C - y_B)}{\ln \frac{(y_D - y_C)}{(y_C - y_B)}} \quad .$$

Entonces, si se tiene que  $J = \frac{y_D - y_C}{y_C - y_B}$  se llega a

$$\text{HETS}_M = \frac{\left( \frac{H_o + H_N}{2} \right)}{K_M a c_m (J' - 1) S} \quad [44 a]$$

Los valores correspondientes para calcular J y J' pueden hallarse en los referidos métodos de cálculo anteriores, de los que destaca por su sencillez y fácil visualización el método gráfico de Varteressian y Fenske, en el que los valores se hallan con extremada rapidez.

En las condiciones corrientes de trabajo, muchas veces no es preciso acudir a la media logarítmica bastando simplemente con la media aritmética. Entonces, la ecuación [44] se convierte en

$$\text{HETS}_A = \frac{2 \left( \frac{H_o + H_N}{2} \right)}{K_A a \bar{c} (J + 1) S} \quad [45]$$

Y si  $J=1$ , es decir, si los decrementos de concentración del

componente que se distribuye s6n iguales para los pisos

$$HETS_A = \frac{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{K_A a \bar{c} S} \quad [46]$$

Si se suponen condiciones id6nticas para el valor de  $HETS_M$  resultan las correspondientes ecuaciones

$$HETS_M = \frac{2 \left(\frac{L + L_1}{2}\right)}{K_M a c_m (J' + 1) S} \quad [45 a]$$

$$HETS_M = \frac{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)}{K_M a c_m S} \quad [46 a]$$

Un balance del material transmitido en un piso da

$$\left(\frac{L + L_1}{2}\right) (y_C - y_B) = \left(\frac{H_o + H_N}{2}\right) (x_C - x_B) \quad \text{y de otra parte} \quad J' = \frac{y_D - y_C}{y_C - y_B}.$$

Substituyend6 se tiene que

$$J' = \frac{\left(\frac{L + L_1}{2}\right) y_D - y_C}{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right) x_C - x_B} = \frac{m' \left(\frac{L + L_1}{2}\right)}{\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}$$

Es decir, que las f6rmulas [45 a] se transforma en

$$HETS_M = \frac{2 \left(\frac{L + L_1}{2}\right) \left(\frac{H_o + H_N}{2}\right)}{K_M a c_m \left[\left(\frac{H_o + H_N}{2}\right) + m' \left(\frac{L + L_1}{2}\right)\right] S} \quad [45 b]$$



## CRITICA Y APLICACION .DE    LOS    METODOS ANTERIORES.

Las ecuaciones anteriores han sido desarrolladas basandose en las correspondientes de la película líquida en la absorción de gases, en la que se considera, en general, que el líquido y el gas no son miscibles entre sí. Por consiguiente, tanto más se aproximarán a la realidad cuanto menos miscibles sean las dos fases líquidas, ya que, en caso contrario, no es solo un componente el que se distribuye sino los tres simultaneamente. Esto, junto con la variación en el gasto de las dos fases, hace que todas las ecuaciones anteriores se consideren como una aproximación ya que algunas de las suposiciones que se hacen a fin de simplificar los procedimientos no son totalmente justificables.

En el orden histórico, las primeras ecuaciones desarrolladas fueron las basadas en los coeficientes de transmisión, bien de película, bien totales; después, lo fueron las alturas equivalentes a un piso teórico a semejanza de la absorción y basadas ambas en la sugerencia hecha por Peters (51) acerca de las columnas de destilación de relleno y finalmente lo fueron aquellas en que Chilton y Colburn crearon el método de las unidades de transmisión (52) y por consiguiente el de la altura equivalente a una unidad de transmisión.

El concepto de piso teórico ha sido suficientemente desarrollado para que aquí se haga nuevamente. La aplicación original del concepto sugerido por Peters se debe a Sherwood y Gilliland (53). Siendo los coeficientes de transmisión análogos en sentido físico a los de transmisión de calor por convección, al alcanzar un valor elevado quiere significarse que la resistencia que se opone al paso del material a distribuir es muy pequeña o sea que con una pequeña altura de relleno se consigue la separación deseada y, por

tanto, el valor de la HETS es pequeño. Así pues, se tiene la primera consecuencia de que los valores de los coeficientes totales, que han sido los que han intervenido en la demostración de las fórmulas, y los de la HETS varían en sentidos opuestos.

El concepto del piso teórico<sup>no</sup> puede aplicarse, de un modo riguroso, a las torres de relleno, a causa de que en estas la marcha de los dos líquidos es en cada sección en contracorriente, mientras que en el esquema sugerido por dicho concepto, las corrientes solo se ponen en contacto y alcanzan el equilibrio entre sí en secciones tales que su separación es igual a la HETS. Este error que así se comete se hace mínimo cuando la HETS es muy pequeña y por tanto su valor es también pequeño frente a la altura total de la columna.

Las fórmulas que se han dado y que relacionan las HETS con los  $K$  a correspondientes son solo válidas cuando una de las películas se supone que no ofrece resistencia o que la que ofrece es despreciable frente a la de la otra. Otra incorrección que se comete en su empleo consiste en tomar como potencial de concentración medio la media logarítmica, lo que equivale a suponer que es también recta la línea de operación y que está colocada a una distancia igual a esa media logarítmica. Además de todos estos inconvenientes la HETS depende asimismo de aquellas variables que afectan a  $K_a$  así como de los gastos de ambas fases y de la inclinación de la curva de equilibrio. Ya que ésta, generalmente, no es recta en el intervalo que comprende corrientemente una columna, la HETS variará a lo largo de ella.

Una comparación entre los valores de la HETS y de la HTU puede hacerse de la forma siguiente, según se indica en la figura 93. Supongase controlante la película metanólica. Entonces la diferencia de composición de la fase metanólica que entra y sale de un piso teórico es  $y_p - y_a = y_a^* - y_a$ . De otra parte, una

unidad de transmisión se define como  $y'_a - y_a = (y^s - y)_M$  y, por

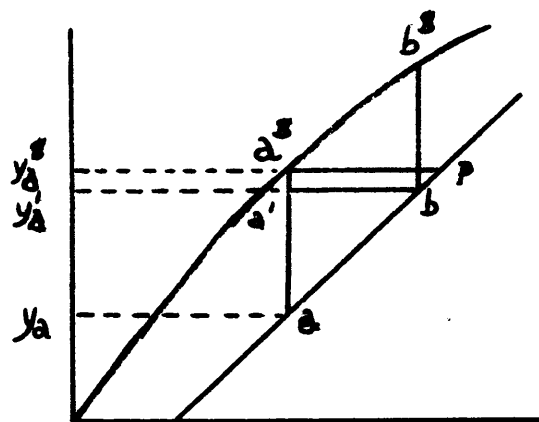


Figura 93.

tanto si  $(y^s - y)_M = y'_a - y_a$  los dos conceptos coinciden; esto se cumple solamente si la curva de equilibrio es paralela a la de operación en el intervalo de que se trate. Cuando la diferencia entre los valores de  $y^s$  e  $y$

crece según aumenta  $x$ , es decir, si las curvas de equilibrio y de operación divergen, el valor de la media  $(y^s - y)_M$  aumenta y, por tanto, el número de unidades de transmisión que se necesitan para una separación dada es menor que el de pisos teóricos. Inversamente ocurre cuando las dos curvas convergen. Aunque las líneas no sean paralelas, el número de pisos teóricos y de unidades de transmisión pueden coincidir si la diferencia  $y^s - y$ , aumenta primero y disminuye después, según aumenta  $x$ .

Del examen de las ecuaciones [37] y [37 a], puede verse que cada grupo de términos que definen las HTU varía solo moderadamente con cambios bruscos de condiciones. Así, las HTU de película cambian poco aún para gastos muy distintos y sistemas diferentes.

Las relaciones  $\frac{(1-x_A)_M}{(1-x_A)_{MT}}$  y  $\frac{(1-y_A)_M}{(1-y_A)_{MT}}$  tienen siempre un valor

muy próximo a la unidad y lo mismo ocurre con  $\frac{(H_0 + H_N)}{2}$  y  $\frac{(1-y_A)_M}{(1-x_A)_{MT}}$  y  $\frac{(1-x_A)_M}{(1-y_A)_{MT}}$ . El término  $\frac{(H_0 + H_N)}{2}$  es susceptible de una gran variación, pero, en la práctica queda

fijado por consideraciones económicas entre unos límites pequeños. El significado de este término se ve más claramente en las ecuaciones [42], [42 a] y [42 b]. En el ábaco que representa a la primera de estas ecuaciones, puede observarse que, para un valor

dado de  $x_{1A}/x_{2A}$ , cuanto mayor sea el valor elegido de  $\frac{\left(\frac{0.01N}{2}\right)}{m''\left(\frac{L+L_1}{2}\right)}$

mayor será el número necesario de unidades de transmisión.

Además, cuando se disminuye el valor de dicha relación, la solución alcohólica resultante es más diluida y, por consiguiente, si se va a recuperar el disolvente por destilación, que es lo mas corriente, el coste de la operación aumenta. Se tienen, por tanto, dos influencias contrarias y es preciso hallar el valor óptimo o de mínimo coste. Para ello y según se acostumbra a hacer en muchos procesos, en que no existe una relación matemática definida, la solución se obtiene gráficamente. Se dispone en abscisas el valor de la relación citada y en ordenadas el precio anual o por el intervalo de años que se suponga vaya a durar el aparato. Así se obtiene una curva con valores crecientes de  $y$  que aumentará medida que aumenta  $x$  ya que el número de unidades de transmisión y por consiguiente la altura del aparato aumenta con el valor de la relación. De otra parte se pone también en ordenadas el coste de la destilación en el mismo intervalo de tiempo, obteniendo así una segunda curva cuya pendiente será negativa ya que a medida que la relación aumenta, la concentración de componente a distribuir aumenta también. El valor óptimo de la relación citada será, evidentemente, el mínimo de la curva de coste total.

En general, las columnas trabajan siempre en los alrededores de este valor óptimo, por lo cual las HTU totales varían relativamente poco. Ahora bien, es preciso tener en cuenta que el gasto de fase aceitosa disminuye al descender a lo largo de la columna, mientras que el de fase alcohólica aumenta, lo que hace variar algo dichos valores; esta variación se ve compensada parcialmente por la disminución de  $m''$  en los diagramas obtenidos con alcohol metílico y según los cuales se han hecho las experiencias que serán descritas después.

Deliberadamente se ha dejado para el final el estudio de

los coeficientes de película. En general, puede decirse que dependen grandemente de los gastos de las fases respectivas y varían mucho de unos sistemas a otros; para la absorción, en lo referente a la película líquida, se ha visto que el coeficiente de película varía con el espesor de ésta, con el coeficiente de difusión y con la concentración media de disolvente en la fase líquida (54), como era de prever dada la fórmula de su definición.

Ya que en estos coeficientes está englobada también la superficie de transmisión que proporciona el relleno por unidad de volumen de la torre, debe verse como influye esta nueva variable. Las condiciones son ~~totalmente~~ distintas según cual sea la fase continua o, si existen dos zonas en la torre, como es lo más corriente, según sea la zona en que se encuentra la burbuja. Si se sigue el movimiento de una de estas a lo largo de la torre podrá observarse que, al comienzo de su caída, se mueve a través de la otra fase y la superficie de transmisión es la de la burbuja. Sumando todas ellas y ya que su diámetro es aproximadamente el mismo para todos los gastos, la superficie total de transmisión dependerá solamente del número de gotas, es decir, del gasto de esa fase. Por el contrario, cuando estas burbujas pasan a la segunda zona, se agrupan y constituyen la fase continua, pasando a su través las burbujas del líquido menos pesado; por las mismas razones, la superficie de transmisión depende solo del gasto de la fase contraria. En esta exposición no se han tenido en cuenta otras variables que también influyen como son el tamaño, forma y disposición del relleno, las propiedades de las dos fases líquidas, etc, pero considerando las constantes, puede afirmarse que la superficie de transmisión por unidad de volumen en una columna de extracción depende de los gastos de ambas fases.

El estudio de todos los factores de que dependen los coeficientes de película se ha hecho en pocas ocasiones. Fallah, Hun-

ter y Nash (55) estudiaron la extracción de fenol entre agua y queroseno en una columna de las llamadas de pared mojada y encontraron que los resultados para la película de queroseno podían ser expresados por la fórmula

$$\frac{k d}{D} = 0,94 \left( \frac{d w \ell}{\eta} \right)^{0,8} \left( \frac{\eta}{D \ell} \right)^{0,46}$$

De igual modo, Brinsmade y Bliss (56) estudiando la extracción de ácido acético a partir de metilisobutilcetona por medio de agua en una torre de pared mojada, lograron separar la resistencia total en valores individuales y obtuvieron las siguientes ecuaciones:

Para el fluido del núcleo  $\frac{k d}{D} = 1,07 \text{ Re}^{0,67} \left( \frac{\eta}{D \ell} \right)^{0,62}$

y para el fluido de la pared  $\left( \frac{\eta^2}{\ell^2 g} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{k}{D} = 0,00135 \text{ Re}^{0,62} \left( \frac{\eta}{D \ell} \right)^{0,62}$

En estas tres fórmulas los símbolos tienen los siguientes significados:

- |        |  |        |                    |
|--------|--|--------|--------------------|
| d      | diámetro de la torre                         | w      | velocidad          |
| $\eta$ | viscosidad                                   | $\ell$ | densidad           |
| g      | aceleración de la gravedad.                  | Re     | índice de Reynolds |
| D      | difusividad del componente que se distribuye |        |                    |

debiendo expresarse todas las magnitudes en un mismo sistema de unidades.

Los métodos de cálculo basados en los coeficientes tanto de película como totales y en las HTU individuales o totales son siempre bastante exactos en las condiciones corrientes de la práctica. Los cálculos, sin embargo, deben hacerse siempre basándose en aquella película que ofrezca la mayor resistencia. El cálculo basado en las ecuaciones [42], [42 a] y [42 b] es solo aproximado y debe tomarse solo como una primera aproximación. Esto mismo sucede cuando se usa la media logarítmica de las concentraciones en las ecuaciones [43] y [43 a], ya que ello exige que tanto la curva de distribución como la de operación sean rectas en el intervalo con-

siderado.

### PREDICCIÓN DE DATOS .

Además de las ecuaciones dadas anteriormente según las cuales es posible predecir los coeficientes de transmisión a partir de datos conocidos o de fácil determinación, existen también ecuaciones que permiten ~~en~~ cálculo a partir de datos de transmisión de calor y de movimiento de fluidos, si bien estas han sido principalmente desarrolladas para la absorción de gases (52) (53). Un tratamiento bastante completo puede verse en Sherwood "Absorption and Extraction", pág. 31 y siguientes.

De los datos que figuran en dichas ecuaciones, el de más difícil conocimiento y peor determinación es el del coeficiente de difusión. Una lista de estos puede verse en la obra citada de Sherwood, pág. 24. Arnold (58) ha desarrollado la siguiente ecuación empírica para el cálculo de los coeficientes de difusión en líquidos,

$$D = \frac{B \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{Z^2 S^2}$$

en que D aparece en  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ , siendo  $M_1$  y  $M_2$  los pesos moleculares respectivos,  $Z$  la viscosidad del disolvente en centipoises, y  $S$  la suma de los diámetros moleculares que pueden obtenerse a partir de los volúmenes moleculares. Estos últimos pueden ser hallados, por ejemplo, a partir de los volúmenes atómicos dados en la tabla 31, pág. 1169 de la citada obra de Perry. B es una constante que tiene los siguientes valores:

a 15°C 0,00918 , a 20°C 0,0100 .

La aplicación del análisis dimensional permite obtener la forma que deberá tener la ecuación que exprese el valor de estos coeficientes en función de las otras magnitudes conocidas. Para ello es preciso conocer, de una parte todas las magnitudes físicas que intervienen y de otra las dimensiones de cada una de estas. Ya que

el problema se ha planteado en condiciones isotérmicas, todas las magnitudes que implica la transmisión de calor quedan automáticamente eliminadas y, por consiguiente, expresando las dimensiones en un sistema masa-longitud-tiempo, estas serán las únicas a ser tenidas en cuenta.

De las ecuaciones antes expuestas se ve claramente que los coeficientes de transmisión individuales dependen de las siguientes magnitudes: diámetro, velocidad, densidad, viscosidad y coeficiente de difusión, es decir, puede escribirse que

$$k = f(d, w, \rho, \eta, D)$$

o bien, de una forma más general, estableciendo ya en el primer término un grupo sin dimensiones

$$\frac{k d}{D} = \varphi(d, w, \rho, \eta, D)$$

La forma de esta función  $\varphi$  no es conocida previamente y a priori puede adoptar cualquier forma, pero siempre es posible encontrar una función potencial que indique el influjo de los distintos términos, de la forma siguiente:

$$\frac{k d}{D} = d^A w^B \rho^C \eta^F D^G$$

Esta ecuación debe ahora cumplir la relación de dimensiones, de manera que ya que el primer término carece de ellas el segundo tampoco debe tenerlas. La ecuación dimensional es

$$1 = L^A \left( \frac{L}{T} \right)^B \left( \frac{M}{L^3} \right)^C \left( \frac{M}{LT} \right)^F \left( \frac{L^2}{T} \right)^G$$

en que las letras representan, L longitud, M masa y T tiempo. Entonces, evidentemente, se tiene que cumplir el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} A + B - 3C - F + 2G &= 0 \\ -B - F - G &= 0 \\ C + F &= 0 \end{aligned} \right\}$$



en el que hay cinco incógnitas y solo tres ecuaciones, de modo que para resolverlo es preciso tomar dos de las incógnitas como variables independientes. Eligiendo B y F, la solución es

$C = -F$  ,  $A = B$  ,  $G = -B - F$  y la ecuación que se obtiene es

$$\frac{k d}{D} = \left( \frac{d w}{D} \right)^B \left( \frac{\eta}{\ell D} \right)^F$$

Ecuaciones análogas aparecen si se toman como variables A y F, A y C, etc. En cambio, cuando se elige F y G, por ejemplo, la solución es  $A = -F - G$  ,  $B = -F - G$  ,  $C = -F$  y la ecuación correspondiente

$$\frac{k d}{D} = \left( \frac{d w \ell}{\eta} \right)^{-F} \left( \frac{D}{d w} \right)^G = \text{Re}^{-F} \left( \frac{D}{d w} \right)^G ;$$

SEMEJANTE a la que se obtiene con C y G. Tomando B y G la solución resulta ser  $A = B$  ,  $C = B + G$  ,  $F = -B - G$  y la ecuación

$$\frac{k d}{D} = \left( \frac{d w \ell}{\eta} \right)^B \left( \frac{\eta}{\ell D} \right)^{-G} = \text{Re}^B \left( \frac{\eta}{\ell D} \right)^{-G}$$

ES IGUAL RESULTA CON A y G.

Se ha llegado, por tanto, a una ecuación análoga a las citadas anteriormente. Es interesante ver que, ya que el índice de Schmidt  $(\eta / \ell D)$  es característico de cada sistema, el coeficiente de película no depende más que de la velocidad másica y el diámetro.

La determinación de las constantes debe ser hecha experimentalmente ya que la teoría no va más allá.

#### CONOCIMIENTO DE LA RESISTENCIA CONTROLANTE.

En todas aquellas ecuaciones en que intervienen los coeficientes individuales se ha tomado como potencial de concentración la diferencia algébrica correspondiente entre un valor de equilibrio y el de la fase correspondiente, pero no se ha fijado dicho valor de equilibrio. Escribiendo las ecuaciones [21] se tiene

$$dN = k_A a \bar{c} (x_A - x_{A1}) dV = k_M a c_m (y_{A1} - y_A) dV \quad \text{de donde}$$

$$\frac{y_{Ai} - y_A}{x_A - x_{Ai}} = - \frac{k_A a \bar{c}}{k_M a c_m}$$

, es decir, que para valores dados de

$\bar{c}$  y  $c_m$ , la inclinación de la recta ab (vease la figura 94), que define los valores de equilibrio en la interfase en función de las concentraciones en las fases respectivas, depende de los valores

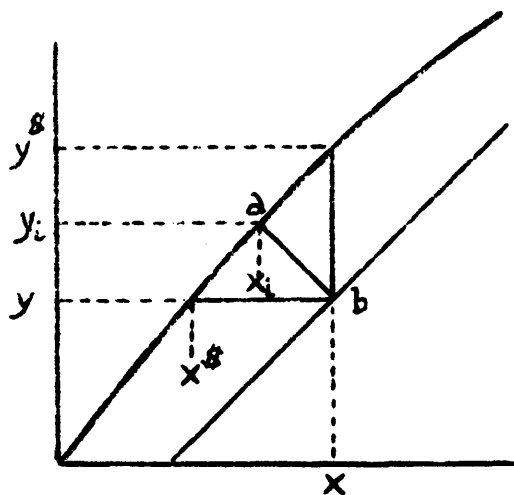


Figura 94.

de los coeficientes de película. Esto es importante porque permite apreciar desde el primer momento cuales deben ser las fórmulas a aplicar.

Evidentemente pueden darse los tres casos posibles según que una de las resistencias sea

despreciable frente a la otra o ambas intervengan en la resistencia total.

Caso 1. La resistencia de la capa alcohólica es despreciable. Entonces,  $x_A - x_{Ai}$  se hace aproximadamente igual a  $x_A - x_A^s$  y puede usarse el coeficiente de película  $k_A a$ , sin gran error, en lugar del coeficiente total  $K_A a$ .

Caso 2. La resistencia de la capa aceítosa es despreciable. Análogamente  $y_{Ai} - y_A$  es casi igual a  $y_{Ai}^s - y_A$  y el coeficiente  $k_M a$  puede usarse en vez de  $K_L a$ .

Caso 3. Ninguna resistencia es despreciable y ninguna de las substituciones puede ser hecha.

Wiegand (595) aconseja, en el caso de la absorción, computar el valor de la relación  $r = \frac{1}{m} \frac{k_L a c_m}{k_G a P}$  en que  $m$  es la pendiente de la curva de equilibrio y el resto de la expresión, la pendiente de la recta equivalente a la ab.

En la extracción, la expresión se convierte en  $r = \frac{1}{m''} \frac{k_A a \bar{c}}{k_M a c_m}$

y el criterio para conocer qué resistencia es la más importante es:

Si  $r$  vale 0,1 o menos,  $x_A - x_A^s$  no excederá de  $x_A - x_{A1}$  en más del 10% y podrá aplicarse el caso 1.

Si  $r > 10$ ,  $y_A - y_A^s$  no sobrepasa a  $y_{A1} - y_A$  en más del 10% y se aplica el caso 2.

Para valores intermedios debe aplicarse el caso 3.

De una forma general, puede decirse que la aplicación a casos particulares da mayor claridad y sencillez al problema, ya que por la diferencia de propiedades entre las fases puede juzgarse cual de ellas ofrecerá la mayor resistencia.

### CALCULO DE LAS UNIDADES DE TRANSMISION Y DE LAS ALTURAS CORRESPONDIENTES.

Ya se ha visto anteriormente las ventajas del uso de las HTU sobre los coeficientes individuales y totales y sobre la HETS, pero el mayor inconveniente que se opone a la generalización de su empleo es la necesidad de realizar integraciones gráficas. Esta dificultad puede ser vencida por dos caminos distintos: por medio de un método que no necesite realizar dichas integraciones o por medio de una simplificación de tales operaciones que las haga directamente accesibles.

El primer método fué sugerido por Baker (60) para el cálculo de las unidades de transmisión en destilación y su uso para la extracción es inmediato. Se parte del diagrama en coordenadas rectangulares en el que se dibujan la curva de equilibrio y la de operación, que, para mayor sencillez, puede ser considerada recta, y en el que se dibuja además otra curva, equidistante de ambas en sentido vertical. A partir del punto que señala las composiciones de la parte superior de la columna, S, (vease la figura 95) se traza una horizontal y desde su intersección con la curva equidistante

a, se traza una distancia  $\overline{AB}$  igual a  $\overline{AS}$ . Desde el punto B, así definido, se traza la vertical hasta C y se continúa de manera análoga hasta llegar a la sección inferior de la columna I.

La construcción se basa en suponer recta la curva de equilibrio en el intervalo de una unidad de transmisión y que puede usarse la media aritmética en vez de la logarítmica para las diferencias de composición. Si se traza una vertical que pase por D, cortará a la curva de equilibrio en  $D'$  y a la recta de operación en  $D''$ ; la recta a que pertenece el segmento  $\overline{DD'}$  es paralela y equidistante de las definidas por  $\overline{E'G}$  y  $\overline{B'C}$ . Por consiguiente, en el trapecio  $E'GCB'$ ,  $\overline{D'D}$  es la semisuma de  $\overline{E'G}$  y  $\overline{B'C}$ . Ade ás, los triángulos  $GEC$  y  $D'DC$  son

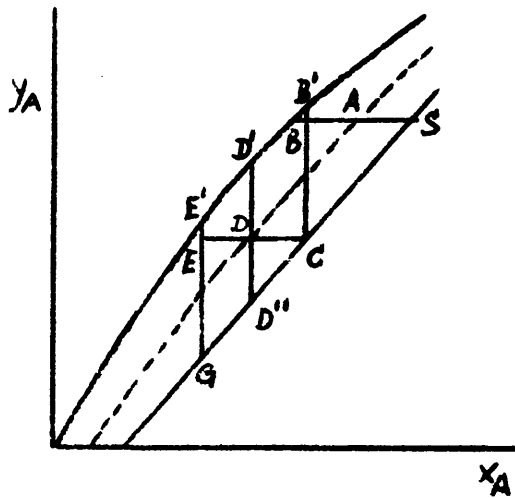


Figura 95.

semejantes y como

$\overline{EC} = 2 \overline{DC}$ , se tiene que  $\overline{EG} = 2 \overline{DD''}$  y por construcción

$\overline{D'D''} = 2 \overline{DD''}$ , esto es, que el incremento representado por  $\overline{EG}$  es igual a la diferencia media de concentraciones que viene expresada por  $\overline{D'D''}$ .

da por  $\overline{D'D''}$ .

Baker opina que los errores cometidos al considerar rectas en ese intervalo las curvas de equilibrio y de operación y al tomar la media aritmética en lugar de la media logarítmica son despreciables corrientemente.

El segundo método, simplificación de las integraciones gráficas, se reduce a aplicar algunas de las fórmulas existentes para transformar la medida o estimación de la superficie en una fórmula algébrica. Aparte de los artificios mecánicos para el conoci-

niento de las áreas encerradas por una curva, la evaluación de una fórmula es corrientemente más sencilla.

La llamada regla de los trapecios, dividiendo el intervalo entre los límites en porciones iguales, conduce a una fórmula

$$\int_{x_0}^{x_n} y \, dx = \frac{x_n - x_0}{n} \left( \frac{y_0}{2} + y_1 + y_2 + \dots + y_{n-1} + \frac{y_n}{2} \right)$$

en que  $n$  es el número de porciones en que se ha dividido  $x_n - x_0$ .

La conocida fórmula de Simpson se expresa por

$$\int_{x_0}^{x_n} y \, dx = \frac{1}{3} h (A + 4B + 2C)$$

habiéndose dividido el área en  $2n$  trapecios de igual base  $h$  por medio de  $2n + 1$  ordenadas y siendo  $A$  la suma de la primera y última ordenadas,  $B$  la de las ordenadas pares y  $C$  la de las impares; pero la fórmula de Simpson más útil es la simplificada que viene

dada por

$$\int_{x_1}^{x_1+h} y \, dx = \frac{h}{6} (y_1 + 4y_2 + y_3)$$

en que  $h$  es el valor del intervalo total,  $y_1$  e  $y_3$  las ordenadas extremas e  $y_2$  la ordenada central, que corresponde a un valor de la abscisa  $x_1 + h/2$ . Esta fórmula es válida solamente si la función puede ser representada por una ecuación lineal, de segundo o de tercer grado en el intervalo en que se considera y presenta la ventaja sobre las dos anteriores de que solo se necesita conocer un valor intermedio de  $y$ .

El método de integración más importante, aunque no el más utilizado es el de Gauss, que se basa en substituir la variable por una función lineal en otra, para algunos valores de la cual se han de conocer los de la función primitiva. Es decir, llamando a esta nueva variable  $u$ , el método exige que dados unos determinados valores de  $u$  se calculen los correspondientes de  $x$  y así se conozcan los de  $y$ . Estos, a su vez, multiplicados por unos ciertos números ya co-

nocidos anteriormente y que se designan por K, al sumarse dan el valor medio de la función, el cual se ha de multiplicar por el intervalo para hallar el área total.

Según la aproximación que se desea, así se elige un cierto número de puntos, ya que el método proporciona la integral exacta para una función de  $2n-1$  grado. La demostración del método puede verse, por ejemplo, en "Applied Mathematics in Chemical Engineering", T.K. Sherwood y C.E. Reed, 1939, pág. 272 y la aplicación a distintos problemas de Ingeniería química ha sido hecha por Kroll (62).

Los valores de la nueva variable  $u$  dependen de la fórmula de substitución elegida y del número de puntos de que se trate. Si se usa la fórmula de Substitución

$$x = \frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} u$$

en que  $a$  y  $b$  son los valores extremos de  $x$ , los valores de  $u$  para los distintos puntos se dan en la tabla siguiente.

Número de puntos	$u_1$	$u_2$	$u_3$	$u_4$
2	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{1/3}$		
3	$-\sqrt{3/5}$	0	$\sqrt{3/5}$	
4	-0,8611	-0,34	0,34	0,8611
5	-0,9062	-0,5385	0	0,5385 0,9062

Si, en cambio, la substitución se hace por medio de

$x = a + (b-a) u$  los valores son los dados en la tabla siguiente.

Número de puntos.	$u_1$	$u_2$	$u_3$	$u_4$	$u_5$	$u_6$	$u_7$
2	0,2113	0,7887					
3	0,1127	0,5	0,8873				
4	0,0694	0,3300	0,6700	0,9306			
5	0,0469	0,2308	0,5	0,7692	0,9351		
6	0,0337	0,1694	0,3807	0,6193	0,8306	0,9662	
7	0,0254	0,1292	0,2971	0,5	0,7029	0,8708	0,9746

Así se hallan los valores correspondientes de  $x$  y de ahí se

conocen los de  $y$ . Entonces el valor de la integral es

$$\int_a^b y \, dx = N (b-a) \quad \text{en que } N \text{ viene dado por}$$

$$N = K_1 y_1 + K_2 y_2 + \dots + K_n y_n .$$

Los valores de  $K$  no dependen de la fórmula de substitución para  $x$  y sí del número de puntos elegidos. Los valores se dan en la tabla siguiente.

Número de pun- tos.	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$	$K_7$
2	0,5	0,5					
3	0,2778	0,4444	0,2778				
4	0,1739	0,3261	0,3261	0,1739			
5	0,1185	0,2393	0,2844	0,2393	0,1185		
6	0,0857	0,1804	0,2340	0,2340	0,1804	0,0857	
7	0,0647	0,1399	0,1909	0,2090	0,1909	0,1399	0,0647

Generalmente, por medio de 4 puntos se consigue una exactitud suficiente en los problemas ordinarios.

La aplicación al cálculo de las unidades de transmisión, bien individuales, bien de película, es inmediata y no se detalla; será hecha más adelante cuando se trate de las experiencias realizadas con una torre de extracción.

## C A P I T U L O 1 2 .

=====

### EXTRACCION CON REFLUJO .

Como se ha visto anteriormente, aún con un número infinito de estados en contracorriente, no se puede conseguir que la capa del extracto alcance una concentración superior a la de equilibrio con la alimentación que entra. Puede afirmarse que, generalmente, cuanto más rica sea la alimentación en componente a extraer, mayor será la de la capa del extracto y más clara será la separación entre los componentes. Esto es norma general, pero puede ocurrir que la separación no sea tan clara al aumentar la concentración de la fase del extracto, lo cual puede deducirse de la forma de la isoterma y, mejor aún, del diagrama de selectividad.

Lo que no puede llevarse a cabo con un número infinito de estados o, lo que es equivalente, con una columna de altura infinita, puede lograrse por medio del reflujo. Este puede ser aplicado a la capa del extracto, a la del refinado o a ambas. El enriquecimiento por reflujo consiste en el retorno a la sección por donde sale la capa del extracto, de parte de ésta a la que se ha privado total o parcialmente de disolvente. Esto permite que la capa del extracto se ponga en equilibrio con un material más concentrado en el componente a extraer que la alimentación original. En el agotamiento por reflujo, parte de la capa del refinado que sale es mezclada con el disolvente que entra.

A pesar de las ventajas del reflujo es preciso tener en cuenta ciertas consideraciones cuando se va a utilizar. Tales son, entre otras, la manera cómo los componentes de una mezcla son solubles entre sí y con el disolvente, es decir, la forma del diagrama, la tendencia en el componente a extraer a distribuirse entre las fases, es decir, la pendiente de las rectas de reparto y los pesos específicos de las distintas mezclas.



Cuando la mezcla a extraer setá formada de dos componentes, miscibles, como es lógico, entre sí y sólo parcialmente cadauno con el disolvente, si las densidades de las dos fases que se forman no son muy parecidas, es posible, usando reflujo, separar los dos componentes en el grado de pureza que se desee, lo cual depende del número de contactos que se utilicen y del modo que se lleve a cabo el reflujo. Si de los dos componentes de la mezcla, el componente a extraer es totalmente miscible con el disolvente y el otro sólo parcialmente, éste último sí podrá ser extraído en el grado de pureza que se desee, mientras que el otro sólo lo será en aquella proporción que determine el diagrama de selectividad.

Con objeto de lograr una mayor generalización, se tomará como tipo en los cálculos que siguen la extracción con reflujo, tanto para el extracto como para el refinado y cuyo esquema, ya dado en la figura 86 c, se repite aquí de nuevo (figura 96) a fin de colocar en él la nomenclatura que se adopta. Esta es la siguiente:

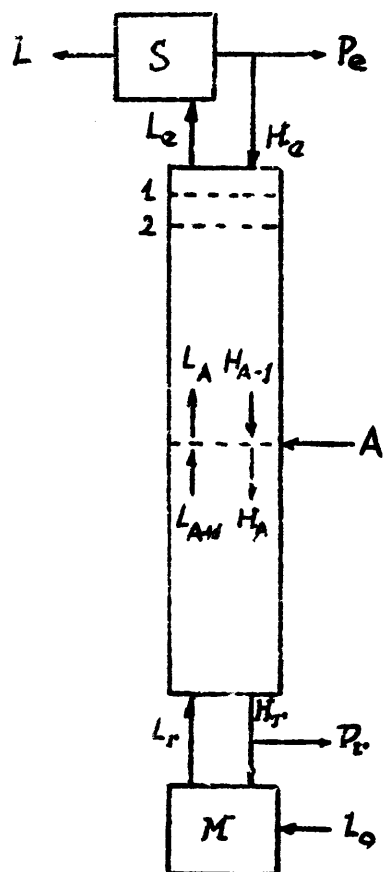


Figura 96.

A alimentación.

$P_e$  producto extraído, que se obtiene privando parcialmente de disolvente la capa del extracto  $L_e$ .

$H_e$  producto extraído, privado parcialmente de disolvente que vuelve a la torre como reflujo.

$L_e$  capa del extracto.

$H_r$  capa del refinado.

$P_r$  producto refinado de igual composición que  $H_r$ .

$L_o$  disolvente inicial.

$L_r$  mezcla de disolvente y de la capa del refinado que vuelve

a la torre como reflujo.

L disolvente que se obtiene en el separador de disolvente por destilación S.

M mezclador de  $H_r - P_r$  y  $L_o$ .

$L_A$  y  $L_{A+1}$  capas del extracto que salen del piso de la alimentación y del piso inferior, respectivamente.

$H_A$  y  $H_{A-1}$  capas del refinado que salen del piso de la alimentación y del piso superior, respectivamente.

Los trabajos fundamentales sobre esta materia se deben a Saal y Van Dyck (22) y Varteressian y Fenske (23). Los métodos de cálculo se basan en un diagrama análogo al dado anteriormente para el sistema Aceite neutro de hígado de merluza-Insaponificable-Metanol a 25°C, el cual por tener solamente un par de componentes miscibles entre sí permite una separación total.

Cuando se desea establecer un reflujo apropiado es preciso conocer los límites superior e inferior; por consiguiente, deberá calcularse previamente los reflujo mínimo y máximo (total).

#### REFLUJO MINIMO.

En la sección recta justamente por encima del piso de la alimentación, sube una capa del extracto  $L_A$  en equilibrio con la

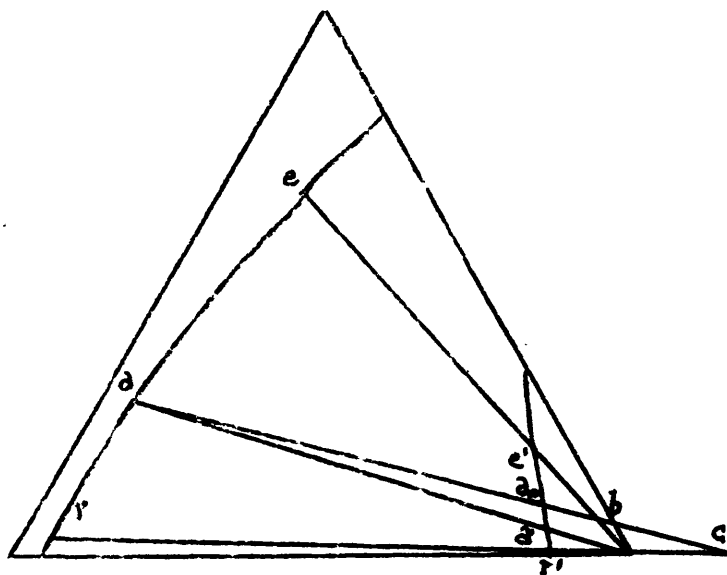


Figura 97.

alimentación y cuya composición en el diagrama triangular está dada por el punto  $a_e$ ; simultáneamente, desciende una capa del refinado  $H_{A-1}$ , que, prácticamente, tiene la misma composición que la alimentación, la cual se representa por  $a$ . Como es lógico,  $a$  y  $a_e$  son los ex-

tremos de una recta de reparto (vease figura 97).

Por la parte superior de la columna sale una capa de extracto  $L_e$  cuya composición viene representada por  $e'$  y entra el reflujo  $H_e$  de composición dada por el punto  $e$ , que se obtiene de la capa del extracto privándole de una gran parte de disolvente. Conforme a las propiedades de los diagramas triangulares,  $e$ ,  $e'$  y el vértice del disolvente están en línea recta.

Todas las composiciones intermedias en la capa del extracto están comprendidas entre  $a_e$  y  $e'$ , mientras que las del refinado lo están en la línea  $ae$ . Para poder resolver totalmente el problema es preciso conocer para cualquier sección de la columna las composiciones de ambas fases, esto es, conocer la línea de operación. Esto puede ser llevado a cabo por medio de balances de material total y de un componente. En la sección superior de la columna, la cantidad neta de material que sale es, evidentemente, la diferencia entre la que sale y la que entra, es decir,  $L_e - H_e$ . Ya que no hay acumulación, este flujo neto de material debe ser constante hasta la sección por encima de la alimentación. Expresando esto para todo el material y para un componente, se tiene:

$$\begin{aligned} L_e - H_e &= L_A - H_{A+1} \\ L_e \cdot e' - H_e \cdot e &= L_A \cdot a_e - H_{A+1} \cdot a \end{aligned}$$

Entonces, ya que es propiedad de los diagramas triangulares, que la composición resultante de la suma algébrica de dos puntos esté en línea recta con los puntos que las representan, el flujo neto que asciende por la parte superior de la columna está representado por rectas que, como las determinadas por  $ee'$  y  $aa_e$ , se unen en un punto común  $b$ .

La obtención de la línea de operación es inmediata una vez determinado este punto, ya que basta trazar desde  $b$  rectas que corten la curva de equilibrio. La intersección con una y otra rama de la isoterma de saturación proporciona los valores de  $x$  e  $y$  necesarios para su construcción.

La relación de reflujo se determina también fácilmente. De un balance de material alrededor del separador de disolvente S se deduce

$$L_e = H_e + P_e + L \quad L_e - H_e = L + P_e$$

y poniendo las composiciones correspondientes, de acuerdo con lo hallado anteriormente,  $L + P_e$ , está dado también por el punto de

operación b. Entonces puede escribirse  $(L + P_e) \cdot \overline{be}' = H_e \cdot \overline{ee}'$

y como  $\overline{be}' + \overline{e'e} = \overline{be}$ , substituyendo en la ecuación anterior el valor de  $L + P_e$  se tiene

$$\frac{L_e}{H_e} = \frac{\overline{be}}{\overline{be}'} \quad . \text{Si se define la re-}$$

lación de reflujo por  $H_e/L_e$  se tiene que  $L \cdot \overline{Mb} = P_e \cdot \overline{eb}$  y substituyendo en la anterior relación de  $L + H_e + P_e$  se llega a

$$\frac{H_e}{P_e} = \frac{\overline{be}'}{\overline{ee}'} \cdot \frac{\overline{eM}}{\overline{Mb}} \quad .$$

Para la parte inferior de la columna, el tratamiento es análogo. Por la sección recta del fondo sale una capa de refinado  $H_r$  de composición dada por el punto r y entra aun reflujo  $L_r$  de composición  $r'$  que se obtiene agregando disolvente a la capa de refinado  $H_r$ , por lo cual, si el disolvente no contiene soluto r,  $r'$  y M están en línea recta. Un balance de material en el mezclador da

$$L_r = L_o + H_r - P_r$$

El flujo neto de substancia que desciende es la diferencia entre  $H_r$  y  $L_r$  y debe ser constante hasta un nivel justamente por debajo de la capa de alimentación. Es decir, que se tendrá

$$H_r - L_r = P_r - L_o = H_A - L_{A-1}$$

y para un componente cualquiera

$H_r \cdot r - L_r \cdot r' = H_A \cdot a - L_{A-1} \cdot a_e$  , ya que  $H_A$  tiene, prácticamente, la composición de la alimentación y  $L_{A-1}$  está en equilibrio con ella.

Por igual razón que en el caso de la sección superior, las rectas determinadas por r y  $r'$  y a y  $a_e$  se cortan en un punto c con iguales propiedades y características que el anterior b. A par-

tir de éste y de manera análoga, puede obtenerse la línea de operación en esta parte de la columna.

La relación de reflujo se obtiene también de forma semejante. El punto c representa a la mezcla  $P_r - L_0$  y puede escribirse

$$(P_r - L_0) \cdot \overline{cr}' = H_r \cdot \overline{rr}' \quad ; \text{ en el diagrama puede verse también que } \overline{cr}' + \overline{rr}' = \overline{cr} \text{ . Substituyendo en el balance de material resulta finalmente } \frac{H_r}{L_r} = \frac{\overline{cr}'}{\overline{cr}} \text{ .}$$

Si se quiere expresar en función de  $H_r/P_r$ , debe tenerse en cuenta que  $P_r \cdot \overline{cr} = L_0 \cdot \overline{cm}$  y entonces se llega a

$$\frac{H_r}{P_r} = \frac{\overline{cr}'}{\overline{rr}'} \cdot \frac{\overline{Mr}}{\overline{cm}}$$

#### REFLUJO TOTAL.

Mediante él, análogamente a la destilación, se obtiene el número mínimo de platos necesarios para una separación dada. En este caso, ya que no sale ningún producto de la columna, el flujo neto que la atraviesa es el mismo en ambas secciones, con lo cual los puntos b y c coinciden y se convierten en el punto M puesto que el flujo está formado de disolvente puro. Además, al nivel de la alimentación, la capa del extracto tendrá la composición  $a'$  correspondiente a una adición de disolvente a la alimentación y se obtendrá trazando una recta desde a hasta M y hallando su intersección con la rama próxima al vértice del disolvente de la curva binodal.

Todo lo dicho con relación al reflujo mínimo es aquí igualmente aplicable.

#### REFLUJOS PRACTICOS.

En las condiciones corrientes de trabajo, la composición de la capa del extracto en la sección correspondiente a la alimentación estará comprendida entre  $a_0$  y  $a'$ , ya que estos son los dos extremos posibles. Esto hace que los puntos b y c se aproximen a M deslizándose sobre las rectas eM y cM respectivamente.

Para determinar la posición de los puntos b' y c' que vienen

expresados en función de la relación de reflujo descendente, se elige el punto  $b'$  sobre la recta  $em$  de modo que  $\frac{b'a'}{a'e' b'M}$  sea igual

a dicha relación de reflujo; para hallar el punto  $c'$  se traza la recta  $ab'$  hasta su intersección con  $md$ .

#### CALCULO DEL NUMERO DE PISOS.

A partir del diagrama de equilibrio y de las líneas de operación obtenidas como se ha dicho anteriormente, puede calcularse fácilmente el número de pisos por el método citado de Varteressian y Fenske o directamente por el de Hunter y Nash en el diagrama triangular. Puede también calcularse el número de unidades de transmisión o los coeficientes totales a partir del diagrama rectangular, tal como se enunció al tratar de la teoría de las torres de extracción.

Por tanto, el cálculo de una torre de extracción con reflujo puede llevarse a cabo de la siguiente manera y con las siguientes condiciones.

Se precisa conocer el diagrama de equilibrio y valores de la  $HTU, Ka$  o  $HETS$  para el mismo relleno y el mismo sistema.

Deben fijarse las condiciones de la alimentación, del producto extraído y del producto refinado así como la relación de reflujo.

Por medio del diagrama y de los datos anteriores se calcula el número de pisos teóricos por encima y por debajo del nivel de entrada de la alimentación o cualquier otra forma de expresar la capacidad de extracción de la columna.

Con esto y el dato de la  $HTU, Ka$  o  $HETS$  se calcula la altura necesaria de torre.

#### RESOLUCION ANALITICA.

El conocimiento de todas las magnitudes que intervienen



en el cálculo de una columna de extracción requiere, como se ha visto antes, el de la cantidad y composición de la alimentación, el de las composiciones de los productos del extracto y del refinado que se quieren obtener y el de la relación de reflujo a utilizar. A partir de estos datos es posible obtener todas las características restantes de la torre, a excepción, claro es, del número de pisos teóricos necesarios. Ya que esta cuestión no ha sido tratada en la bibliografía es de interés hacerlo porque con ello se facilite extraordinariamente el conocimiento total del problema.

Los cálculos se basarán en el diagrama antes citado Aceite neutro de hígado de merluza-Insaponificable-Metanol a 25°C.

Si se establecen balances para el insaponificable y el aceite neutro en toda la columna se tiene

$$\left. \begin{aligned} A x_{iA} &= P_r x_{ir} + P_e x_{ie} \\ A x_{cA} &= P_r x_{cr} + P_e x_{ce} \end{aligned} \right\}$$

en que se indica como  $x$  los tantos por uno, por los primeros sub-índices el componente de que se trata y por el segundo la corriente a que pertenece.

Resolviendo este sistema, en que las únicas incógnitas son  $P_r$  y  $P_e$ , se llega a

$$P_e = \frac{x_{cA} x_{ir} - x_{cr} x_{iA}}{x_{ce} x_{ir} - x_{cr} x_{ie}} A \quad P_r = \frac{x_{cA} x_{ie} - x_{ce} x_{iA}}{x_{cr} x_{ie} - x_{ce} x_{ir}} A$$

Fijada la relación de reflujo y designándola por  $R$  se llega inmediatamente al conocimiento de  $H_e$  ya que

$$H_e = R \cdot P_e$$

Si se hace un balance de insaponificable alrededor del separador de disolvente  $S$

$$L_e \cdot y_{ie} = H_e \cdot x_{ie} + P_e \cdot x_{ie} \quad L_e = \frac{x_{ie}}{y_{ie}} (H_e + P_e)$$

y si se hace un balance de material total para este mismo separador, puede hallarse el valor de  $L$ , cantidad de disolvente que sale

PARTE CUARTA

EXPERIENCIAS CON UNA COLUMNA DE EXTRACCION.



SELECCION DE METODO DE EXTRACCION Y DE  
DISOLVENTES.

En la aplicación práctica de los métodos de extracción por disolventes intervienen un gran número de factores que deciden la elección de procedimiento. Estos factores pueden ser agrupados convenientemente en los siguientes apartados:

- 1.-Naturaleza del disolvente.
- 2.-Método de contacto.
- 3.-Temperatura de extracción.
- 4.-Cantidad de disolvente usada.
- 5.-Tiempo de contacto.
- 6.-Tiempo de sedimentación.
- 7.-Naturaleza de los productos obtenidos.

De estos, la mayoría son generales para todos los métodos de extracción; solamente el 6 no es aplicable a la extracción continua en torres.

Naturaleza del disolvente..-El punto de vista más importante para la clasificación de los disolventes potencialmente útiles es el de su selectividad, esto es, de su poder de eliminación del componente que se desea en el mayor grado de pureza posible. La capacidad de extracción o de disolución, que es otro factor a ser tenido en cuenta, tiene una influencia relativa, ya que su acción principal es aumentar o disminuir la zona de dos fases. Como corrientemente a medida que disminuye la capacidad de extracción aumenta la ~~región~~ zona de dos fases, siempre que el diagrama ternario correspondiente sea del tipo de dos pares de componentes miscibles, se logra también un aumento del máximo de selectividad ya que éste puede obtenerse trazando la tangente a la isoterma de saturación desde el vértice del disolvente. Por tanto, bajo este punto de vis-

ta es admisible la conclusión, aceptada generalmente, de que ambas propiedades sean contrarias. Las mejores condiciones de trabajo serán, pues, máxima selectividad y capacidad de disolución pequeña con lo cual la cantidad de disolvente separada por la capa de aceite refinado será también pequeña.

El disolvente elegido no debe tener acción química sobre el aceite, ni debe introducir complicaciones en el diseño del aparato de modo que sea preciso el empleo de materiales caros para resistir la corrosión o porque teniendo una presión de vapor elevada sea necesario operar a presión. El intervalo de temperaturas en que pueda operarse con él será tal que no requiera la aplicación la aplicación de cantidades excesivas de calor o frío y en dicho intervalo el aceite debe ser suficientemente fluido para asegurar un buen contacto. Análogamente, el punto de fusión del disolvente debe ser bajo para evitar complicaciones en tiempo frío. Los pesos específicos del aceite y del disolvente deben ser distintos para que la separación sea más fácil y la tensión de interfase debe ser baja para que la rapidez en la separación sea grande.

Como la separación del refinado y del extracto a partir de las capas respectivas se hace corrientemente por destilación, el disolvente debe ser recuperable fácilmente. Para ello su punto de ebullición debe ser bajo ya que así se logra que no se mezcle con las fracciones de aceite de más bajo punto de ebullición. Otras propiedades técnicas, como el calor latente de vaporización y el calor específico deben ser satisfactorias para evitar el coste excesivo de la destilación.

Finalmente es preciso tener en cuenta su toxicidad, su inflamabilidad y su posible carácter explosivo, así como su coste y la disponibilidad en el mercado.

Método de contacto.— El método de contacto influye más que cualquier otro factor en los resultados que se obtienen. Así, con



el mejor disolvente posible y un método no apropiado se consiguen peores resultados que con otro disolvente cualquiera y un método correcto. Es, pues, preciso después de elegir el disolvente considerar cual es el método más conveniente. Como se verá más adelante en la comparación de dos disolventes, los resultados que se consiguen son totalmente distintos. Puede decirse de una manera general que para conseguir una separación dada, la extracción sencilla requiere una gran cantidad de disolvente, mientras que la extracción en contracorriente con un número infinito de contactos consume la cantidad mínima. Para un mismo número de contactos y el mismo resultado la extracción en contracorriente requiere menos disolvente que el contacto múltiple. El rendimiento en aceite neutro es ya otro problema en el que interviene decisivamente el diagrama de selectividad y, por tanto, depende tanto del método como del problema particular de que se trate. Suponiendo fijas las concentraciones inicial y final de componente a extraer en el refinado, el rendimiento dependerá de la cantidad y composición del extracto. En la extracción sencilla, la capa del extracto que se obtiene queda en equilibrio con la capa de refinado final y tiene, por consiguiente, una concentración baja. En los sistemas corrientes de dos pares de componentes miscibles, el punto que representa esas dos composiciones en el diagrama de selectividad está antes de llegar al máximo y, por tanto, el rendimiento suele ser bueno. En el contacto múltiple, las capas de los extractos, mezcladas, dan un producto más concentrado que en el sencillar y, generalmente, el rendimiento es algo superior al del anterior.

En el contacto en contracorriente, la concentración de la capa del extracto depende del número de estados, siendo el valor máximo el correspondiente al equilibrio con el refinado inicial. Tanto por el contacto múltiple como por el de contracorriente puede llegarse al rendimiento máximo con un número determinado de estados que, en general, será distinto en ambos métodos. La ventaja

del método en contracorriente se debe además de esto a su menor consumo de disolvente.

Temperatura de extracción.—El efecto de la temperatura sobre las condiciones es bastante notable, influyend<sup>o</sup> mucho sobre la capacidad de extracción y la selectividad. La capacidad de extracción aumenta siempre con la temperatura hasta que el aceite se hace totalmente miscible con el disolvente. La selectividad, por el contrario, suele disminuir de una forma gradual o permanecer relativamente constante en un cierto intervalo de temperatura y disminuir después rápidamente. Se debe, pues, operar a una temperatura en que la selectividad sea elevada, a no ser que sea preciso hacerlo a una temperatura mayor para mejorar la velocidad de sedimentación y siempre que el aceite se conserve suficientemente fluido.

Así pues, la comparación de los disolventes debe hacerse a aquellas temperaturas en que muestren sus mejores selectividades, lo cual debe ser determinado experimentalmente.

Cantidad de disolvente usada.—Los resultados que se obtienen a partir de un refinado inicial dependen mucho de la cantidad de disolvente, aún para el mismo método de trabajo. Cuando se fijan las condiciones inicial y final, las cantidades de disolvente vienen determinadas por el método y por el número de contactos utilizado.

Tiempo de contacto.—El tiempo de contacto, en los métodos continuos, debe ser suficiente para que se alcance el equilibrio y por tanto, es inversamente proporcional al grado de agitación empleado. En el caso de que se trate de métodos continuos, el tiempo de contacto depende del espesor relativo y la viscosidad de las gotas o películas. En general, todas estas variables dependen exclusivamente del equipo empleado y deben ser determinadas experimentalmente. En los métodos discontinuos, el equilibrio se consigue con relativa facilidad aún con agitación moderada.

Tiempo de sedimentación.—Depende de la naturaleza del aceite y del disolvente y del grado de agitación empleado, por lo cual debe ser determinado experimentalmente para cada tipo de equipo y unas ciertas condiciones de extracción. Corrientemente, un aumento de temperatura mejora las velocidades de sedimentación por disminuir las viscosidades. Si la separación no es buena, puede utilizarse una centrifuga aunque aumente bastante el coste.

Naturaleza de los productos obtenidos.—Los productos obtenidos dependen grandemente del disolvente, de la temperatura y del método de extracción, ya que estas variables afectan la selectividad, el diagrama de equilibrio y el rendimiento.

.....

Una vez examinados estos factores de una manera general, interese su aplicación a un caso práctico. Se trata de desacidificar un aceite de hígado de merluza que contiene 28,9% de ácidos grasos libres hasta un 3,86% por medio de extracción con disolventes, usando como tales metanol y etanol. Los diagramas de equilibrio correspondientes están dados en las páginas 31 y 32, respectivamente y en las figuras 9 y 10.

Los valores que se encuentran para la cantidad necesaria de disolvente para desacidificar 100 kg de producto inicial, el producto refinado obtenido, el rendimiento en aceite neutro y la riqueza en ácidos grasos libres del extracto, calculados según los métodos descritos anteriormente, se dan a continuación para cada disolvente.



# Metanol

Método de contacto	Cantidad de disol. para 100 kg de producto inicial.	Cantidad de refinado de producto inicial.	Rendimiento en aceite neutro. %	Riqueza del extracto en ácidos grasos libres
Contacto sencillo	630,0	63,7	85,1	95,2%
Contacto múltiple (dos estados). Iguales decrementos de ácidos.	349,9	73,1	97,7	94,5 95,2
id Iguales cantidades de disolvente.	320,8	73,5	98,3	95,5 95,2
id Infinitos estados	243,9	73,8	99,0	-
Contacto en contracorriente (dos estados).	202,0	74,4	99,4	95,5
id (Infinitos estados)	104,7	72,5	96,9	91,8

# Etanol.

Contacto sencillo	527,8	55,3	74,5	58,7
Contacto múltiple (dos estados). Iguales decrementos de ácidos.	231,3	54,6	73,6	57,9 58,7
id Iguales cantidades de disolvente.	227,9	56,4	75,9	60,6 58,7
id Infinitos estados	205,8	28,6	40,7	-
Contacto en contracorriente (dos estados).	156,9	56,5	75,8	60,6
id Infinitos estados	51,7	8,68	11,7	31,3

Comparando los resultados obtenidos, puede observarse una ventaja manifiesta en el rendimiento en aceite neutro, en la cantidad de refinado obtenido y en la riqueza en ácidos grasos libres del extracto a favor del empleo del metanol. La única ventaja del etanol es el menor consumo de disolvente.

Con cualquiera de los disolventes pueden conseguirse resultados análogos con el contacto múltiple y con el de contracorriente, si bien en aquel el consumo de disolvente es mayor, ya que los rendimientos y refinados conseguidos son del mismo orden. Esto puede conducir a aplicar el método de contacto múltiple en casos en que, el de contracorriente resulte excesivamente complicado de equipo, aún a costa de un mayor consumo de energía en la recuperación de disolvente. La determinación de las condiciones de trabajo, número necesario de contactos, para alcanzar los mejores resultados es más difícil en el caso del contacto múltiple; además, por este método no se podrá alcanzar nunca el máximo de riqueza del extracto en componente a extraer, ya que las distintas capas del extracto tienen diferentes composiciones, de las cuáles solo alguna o algunas tendrán valores iguales o muy próximos al máximo. No ocurre lo mismo en el método en contracorriente, en el cual se puede fijar la composición del extracto que se desea y calcular con el resto de condiciones el número necesario de contactos, bien en el diagrama triangular, bien en coordenadas rectangulares.

Así, en el caso del metanol, la concentración máxima del extracto es del 95,5, que corresponde a una composición de la fase alcohólica del 8,0% en ácidos grasos libres. Entonces, a partir de cualquiera de los diagramas de equilibrio se obtiene un número de contactos comprendido entre 1 y 2, lo cual está de acuerdo con la riqueza obtenida para el extracto en el contacto en contracorriente en dos estados.

Como es lógico, cuando se opera en las condiciones de máxima selectividad, es decir, que la capa alcohólica contiene la máxima cantidad posible de ácidos grasos libres, el rendimiento en aceite neutro es máximo también. Martínez Moreno (10) ha dado una ecuación para la obtención del rendimiento en función de las composiciones del extracto y del aceite inicial, que viene expresada por

$$\ell = \frac{1}{y_A} \frac{100 y_A - x_{1A}}{100 - x_{1A}}$$

Una ecuación análoga puede obtenerse, considerando que los ácidos grasos libres y el aceite neutro iniciales se asocian entre el extracto y el refinado. Llamando  $e$  y  $r$  a las partes de los ácidos grasos libres que entran a formar parte del extracto y del refinado y  $e'$  y  $r'$  a las de aceite neutro, se tiene que

$$\left. \begin{aligned} x_{1A} &= e + r \\ 1 - x_{1A} &= e' + r' \\ \frac{e}{e + e'} &= y_A \\ \frac{r}{r + r'} &= x_{2A} \end{aligned} \right\}$$

donde  $x_{1A}$  y  $x_{2A}$  son las composiciones en ácidos grasos, inicial y final,  $e$  y  $y_A$  la composición del extracto (todas ellas una vez eliminado el disolvente).

Resolviendo el sistema y, dado que el rendimiento se define

como  $\frac{r'}{1 - x_{1A}}$ , se llega a

$$\ell = \frac{(y_A - x_{1A})(1 - x_{2A})}{(y_A - x_{2A})(1 - x_{1A})}$$

En cualquiera de estas ecuaciones, poniendo en  $y_A$  el valor correspondiente al máximo de la curva de selectividad, se obtiene también el rendimiento máximo.

### Conclusiones.

1ª.-El metanol es mucho más efectivo que el etanol en la desacidificación de aceites de pescado, ya que con él pueden obtenerse rendimientos más elevados en aceite neutro.

2ª.-El consumo de disolvente viene regido, para unas condiciones dadas, por el método de extracción; el consumo máximo se logra con el contacto sencillo y el mínimo con el contacto en contracorriente para infinitos estadios.

3ª.-Con el contacto múltiple y con la extracción en contra-



corriente se consiguen rendimientos y concentraciones de ácidos grasos en el extracto, análogos; con la extracción en contracorriente se consume una cantidad de disolvente menor.

4º.-Para la extracción en contracorriente, en la desacidificación de aceite de hígado de merluza, los mejores resultados se consiguen, desde el punto de vista del rendimiento, con un número de contactos entre uno y dos.

## DESCRIPCION DE LAS EXPERIENCIAS.

Los cálculos antes efectuados han demostrado que el mejor método es el de contracorriente en condiciones determinadas para cada sistema y temperatura. La contracorriente puede ser efectuada de forma continua o discontinua, con las ventajas e inconvenientes de uno y otro método. En orden a realizar experiencias en el laboratorio, es más importante realizarlas por el método continuo ya que además de sus muchas ventajas, permite conocer aquellas constantes de la torre que puedan servir para diseñar otras que traten sistemas análogos.

Descripción de la columna de extracción.

Las experiencias que se describen a continuación han sido efectuadas en una columna de extracción de laboratorio, formada esencialmente de un tubo de vidrio de 240 cm de longitud y 2,8 cm de diámetro interno, colocado verticalmente. El cierre de los dos extremos del tubo se logra por tapones de corcho tratados repetidamente con silicato sódico acuoso para impedir su ataque. El cierre superior tiene tres aberturas; por una de ellas pasa el tubo de entrada de la fase pesada (aceitosa), por otra, el de salida de la fase ligera (alcohólica) y por la tercera un tubo que pone la torre en comunicación con la atmósfera para asegurar la igualación de presiones interior y exterior. Por este tubo se introduce un termómetro para vigilar la temperatura de la operación y al principio, es conveniente soplar una burbuja que se mantenga por debajo del corcho e impida el contacto entre el líquido y el tapón.

El cierre inferior lleva dos aberturas, una para la entrada de la fase ligera y otra para la salida de la fase aceitosa. Para impedir su ataque se recubrió el tapón por la parte interna de la torre con una capa de 0,5 cm de silicato sódico y a lo largo de las pruebas se demostró su eficacia. Este tapón, que consti-

tuya la parte inferior de la columna, se apoya en otro, provisto de una hendidura de forma conveniente, para permitir el paso de los tubos de vidrio, el cual a su vez puede descansar directamente en el piso o apoyarse en otro mayor que sea el que esté en contacto con el suelo. La disposición usada se da en la figura 98.

Antes de colocar el cierre superior se dispone dentro de la columna el relleno a usar. En todas las experiencias se utilizaron anillos Raschig de pequeño tamaño, obtenidos partiendo en tamaño adecuado varillas corrientes de vidrio. Su forma no es exactamente la de un anillo Raschig ya que su altura es algo mayor que el diámetro y el corte, en muchos de ellos, no se ha hecho perpendicularmente a la generatriz del cilindro, sino que se desvía ligeramente.

El líquido a extraer y el disolvente se colocan en frascos Mariotte previamente graduados y que se disponen a una altura conveniente. Los líquidos caen, a través de un sistema de dos llaves, una que se usa para regular los gastos y otra de apertura o cierre, en un ensanchamiento en el que se mantiene una altura constante de líquido para asegurar la constancia del gasto. El tubo que conduce la fase pesada pasa directamente por el cierre superior y descarga justamente en el límite superior del relleno. La fase ligera es conducida hasta el fondo y sale, ya dentro de la columna, a una altura tal sobre la salida de la fase pesada que ésta no arrastre nada de aquella. De manera análoga, la salida de la fase ligera en la sección superior se hace a bastante altura sobre la de descarga de la fase pesada. Los dos tubos de salida dentro de la torre se han estirado a la llama para que el tamaño de las gotas sea pequeño.

La salida de las dos fases se hace por medio de dos tubos provistos de T para que la presión sea la atmosférica; el de la fase pesada tiene un trozo de tubo de goma para permitir aumentar o disminuir la diferencia de alturas entre la entrada de líquido

inicial dentro de la torre y la salida de la fase pesada y hacer así que la superficie de separación de las zonas de una y otra fase dentro de la columna ascienda o descienda.

Las dos fases obtenidas se recogen en probetas graduadas para poder medir directamente los gastos.

Un esquema completo de la columna está dado en la figura 99. Los datos relativos a ella y al relleno utilizado se dan en la tabla siguiente:

#### CARACTERISTICAS DE LA COLUMNA DE EXTRACCION USADA.

Altura total .....	240 cm
Altura total ocupada por el relleno .....	210 cm
Altura de relleno, útil para la extracción .....	200 cm
Diámetro externo medio .....	3,0 cm
Diámetro interno medio .....	2,8 cm
Sección recta interna media.....	6,17 cm <sup>2</sup>
Volumen útil .....	1,234.10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup>
Capacidad de los frascos Mariotte .....	1,750.10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup>
Diámetro interno de los tubos de conducción ...	0,32 cm

#### CARACTERISTICAS DEL RELLENO.

Altura media .....	0,64 cm
Diámetro externo medio .....	0,97 cm
Diámetro interno medio .....	0,44 cm
Peso de un anillo .....	0,18 gr
Volumen ocupado por 1000 anillos colocados desordenadamente .....	295 cm <sup>3</sup>

#### Funcionamiento.

El líquido a extraer y el disolvente entran y salen en la columna por extremos opuestos de modo que a lo largo de toda ella la operación es, verdaderamente, en contracorriente. En el caso tratado, el aceite, más pesado, que el metanol, entraba por la sección

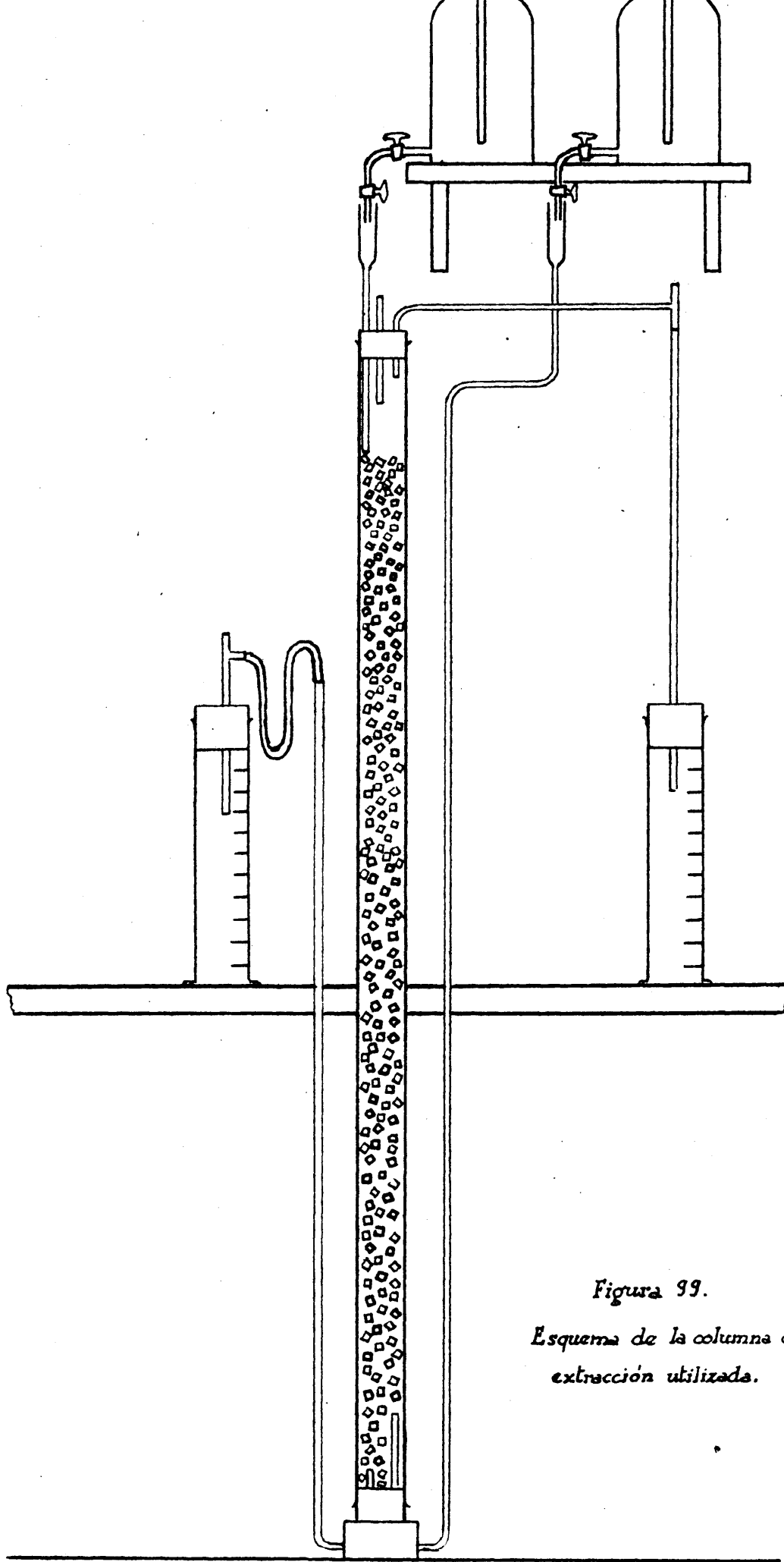


Figura 99.  
Esquema de la columna de  
extracción utilizada.

superior. Dado que una vez que se ha alcanzado el estado estacionario se han establecido en la columna dos zonas perfectamente diferenciadas que corresponden a las dos fases posibles, los líquidos que entran en la columna se dividen en gotas que tienen que atravesar la zona formada por la fase opuesta. Así, el aceite entra en la fase alcohólica y sus gotas caen en zig-zag hasta llegar a la fase aceitosa; de manera semejante, el metanol se divide en gotas que al subir atraviesan la fase aceitosa hasta llegar a la fase metanólica.

La puesta en marcha debe hacerse con cuidado ya que si no se alcanzan fácilmente los puntos de inundación tanto de una fase como de otra. Debe llenarse la torre casi completamente con uno de los líquidos y entonces empezar a pasar el otro, ajustando los gastos con que se desea trabajar por medio de las llaves de que están provistos los frascos Mariotte y regulando la altura de la superficie de separación por medio de la elevación o descenso de la tubería de salida de la fase aceitosa.

Es preciso atender a la constancia de los gastos de los líquidos iniciales. Esto no se logra satisfactoriamente con los frascos Mariotte, por lo cual se necesita mantener constante la altura de líquido en los ensanchamientos.

El estado estacionario tarda bastante en alcanzarse. En las experiencias realizadas, en ningún caso se logró la constancia de resultados hasta pasadas, por lo menos, dos horas de comenzar. Aunque en algunos casos sea posible la simple determinación de la densidad (62) para esta comprobación, en este estudio se hicieron análisis de acidez. Las curvas obtenidas, acidez expresada en % de ácidos grasos libres/tiempo, eran crecientes hasta alcanzar acidez constante y no pasaban por un máximo para luego decrecer, como figura en el citado estudio de Rushton (62).

#### Condiciones de trabajo.

Las experiencias fueron realizadas en el mes de julio, por

lo cual la temperatura del laboratorio oscilaba entre 20°C y 26°C a lo largo de toda la jornada de trabajo. A las horas de alcanzar el estado estacionario, la temperatura de los líquidos era bastante próxima a los 25°C, como se verá al tratar de cada experiencia en particular, ya que se medían las temperaturas de los líquidos al mismo tiempo de hacer la toma de muestras.

La presión, que con las precauciones tomadas era igual a la atmosférica, osciló durante las experiencias entre 700 y 710 mm Hg.

El diagrama básico para los cálculos es el obtenido para el aceite neutro de hígado de merluza-ácidos grasos-metanol a 25°C. La presión a que fué determinado este diagrama entra dentro del intervalo a que se ha operado. La temperatura, como se verá después, cae dentro del intervalo de validez del diagrama.

#### Substancias empleadas.

El metanol empleado era de la misma procedencia que el usado en la determinación de los diagramas.

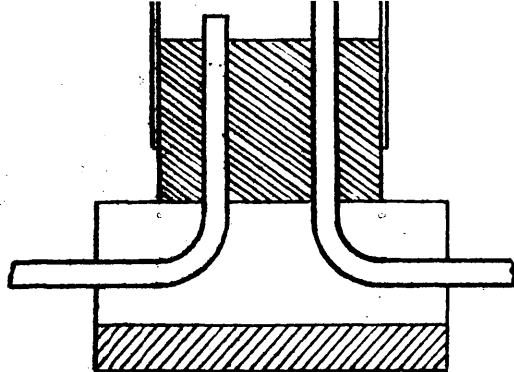
El producto aceitoso inicial se preparó adicionando al aceite de hígado de merluza original, metanol con el fin de disminuir su viscosidad.

#### Análisis de muestras y medida de gastos.

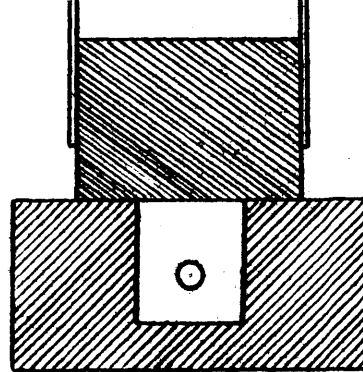
En aquellas muestras tomadas para saber si se había alcanzado el estado estacionario, se determinó únicamente la acidez por medio de valoración con KOH N/10 y fenolftaleína como indicador, de la forma que se describió ya anteriormente.

Tanto<sup>er</sup> el líquido aceitoso inicial como en las fases aceitosas y alcohólicas, se ha determinado disolvente y acidez expresada tanto por ciento de ácidos grasos libres, según los métodos descritos al tratar de la obtención de los diagramas ternarios.

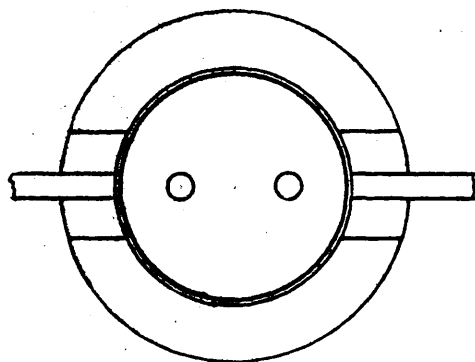
La medida de los gastos de las fases obtenidas se hizo recogiendo estas en probetas graduadas y determinando los volúmenes a intervalos regulares de tiempo. Las probetas estaban graduadas



A



B



C

Figura 98.

Cierre interior de la columna.

A y B.- Secciones verticales perpendiculares

C.- Planta.

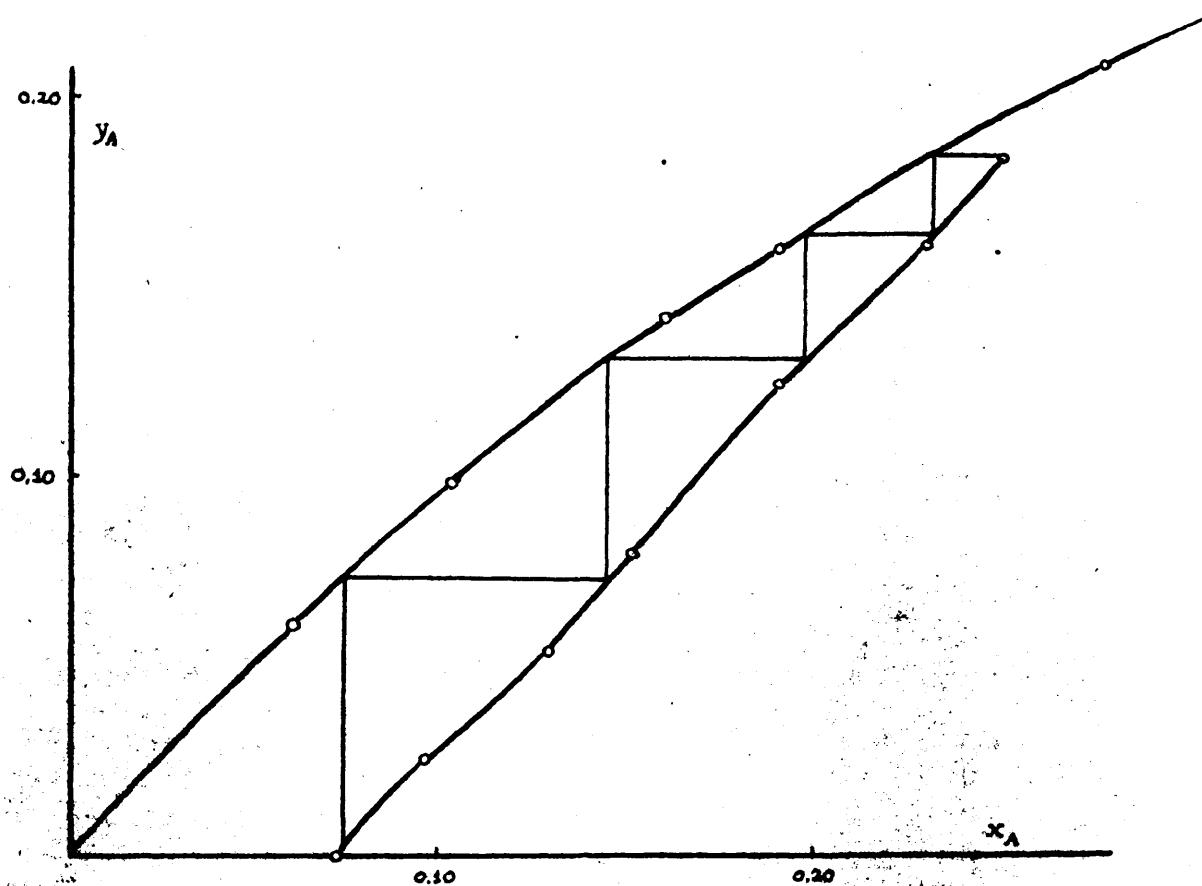


Figura 101.

Determinación gráfica del número de pisos necesarios.

(Vartanessian y Fenske).- Experiencia n° 1.



de 10 en 10 cm<sup>3</sup>, por lo cual el error cometido en cada lectura es inferior a los 5 cm<sup>3</sup>; el tiempo se determinó con un reloj corriente provisto de segundero.

Los gastos iniciales se determinaron por lectura directa en los frascos Mariotte a los que se había adosado una escala para conocer el volumen vaciado. A causa de que tenían una sección bastante grande, el error cometido en la lectura directa es considerable y por ello, para los cálculos, se tendrán en cuenta los gastos iniciales calculados a partir de los gastos de las fases finales. Las diferencias entre unos y otros, por esta causa, llegan a ser del 15%.

### Cálculos.

Conforme a la nomenclatura adoptada, se representa la composición de la fase aceitosa por x, expresándose por el primer subíndice al piso correspondiente de que procede y por el segundo el componente de que se trata; y es, por tanto, la composición de la fase alcohólica con igual significado en los subíndices. El gasto en kg/hora de líquido aceitoso inicial es H<sub>0</sub> y el final H<sub>N</sub>; el de disolvente inicial viene dado por L y el de fase alcohólica obtenida por L<sub>1</sub>.

Estableciendo balances de ácidos grasos libres y de grasa neutra se tiene:

$$H_0 x_{0A} = H_N x_{NA} + L_1 y_{1A}$$

$$H_0 x_{0G} = H_N x_{NG} + L_1 y_{1G}$$

en que todo es conocido menos el gasto inicial H<sub>0</sub>. Por cualquiera de dichas ecuaciones se llega a su conocimiento y si las medidas han sido hechas realmente en estado estacionario, debe llegarse a una coincidencia entre los dos valores. En las experiencias realizadas el error no llega a ser del 5%.

Conociendo H<sub>0</sub> el cálculo del disolvente inicial es inmediato, ya que  $L = L_1 + H_N - H_0$ .

El rendimiento puede calcularse por cualquiera de las fórmu-

las que se citaron o antes, o por medio del ábaco descrito por Rius y Martínez Moreno (10) y perfeccionado en publicación posterior (10)

El resto de los cálculos se hará tal como se ha indicado al tratar de la teoría de las columnas de extracción.

#### EXPERIENCIA nº 1.

=====

##### Composiciones.-

El líquido aceitoso inicial fué preparado a partir del aceite de hígado de merluza original, agregando metanol. Su composición era:

Acidos grasos libres	.....	25,0 %
Metanol	.....	7,4 %
Aceite neutro	.....	67,6 %

El metanol usado era puro. Después de alcanzar el estado estacionario se obtuvo una fase aceítosa de composición :

Acidos grasos libres	.....	7,37 %
Metanol	.....	5,0 %
Aceite neutro	.....	87,6 %

y una fase alcohólica de composición :

Acidos grasos libres	.....	18,49 %
Metanol	.....	79,6 %
Aceite neutro	.....	1,9 %

Las densidades de las fases aceitosas inicial y final eran: 0,906 y 0,901 gr/cm<sup>3</sup> y las de las fases alcohólicas inicial y final 0,789 y 0,812 gr/cm<sup>3</sup> respectivamente.

Los gastos de las fases aceitosa y alcohólica obtenidas fueron:  $H_T = 0,210$  kg/hora y  $L_1 = 0,294$  kg/hora. La temperatura osciló entre 22°C y 25°C.

##### Cálculos estequiométricos.-

A partir de los gastos antes citados se obtienen los iniciales de fase aceitosa y disolvente. Así resultan  $H_0 = 0,280$  kg/hora y  $L = 0,224$  kg/hora.

Acidez inicial del aceite exento de disolvente

$$[x_{OA}] = \frac{x_{OA}}{x_{OA} + x_{OG}} = 0,270 = 27,0 \%$$

Riqueza en ácidos grasos del refinado

$$[x_{NA}] = \frac{x_{NA}}{x_{NA} + x_{NG}} = 0,0777 = 7,77 \%$$

Riqueza en ácidos grasos del extracto

$$[y_{1A}] = \frac{y_{1A}}{y_{1A} + y_{1G}} = 0,907 = 90,7 \%$$

Rendimiento en aceite neutro

$$\ell = \frac{H_N x_{NG}}{H_O x_{OG}} = 0,972 = 97,2 \%$$

Peso de disolvente por kg de producto aceitoso inicial

$$\frac{L}{H_O} = 0,801 \text{ kg}$$

Cálculos de difusión.-

El número de pisos teóricos, suponiendo que el proceso se hace en contracorriente por el método discontinuo, puede ~~darse~~ darse fácilmente por los procedimientos gráficos de Hunter y Nash (en el diagrama triangular) y de Varteressian y Fenske (en coordenadas rectangulares). La aplicación a esta experiencia aparece en las figuras 100 y 101.

Resultan así aproximadamente cuatro pisos teóricos, según este último método y entre tres y cuatro según el primero.

Como ha podido comprobarse al estudiar la teoría de las torres de extracción, hay procedimientos para el cálculo de las constantes de la torre y el sistema que no necesitan más que los simples datos experimentales. Tales son el cálculo de los coeficientes totales y de sus valores relacionados, altura de una unidad de transmisión total, y de la altura equivalente a un piso teórico. En cambio, para llegar al conocimiento de los coeficientes de película y de

las HTU correspondientes es preciso conocer la pendiente de la recta que da los valores de equilibrio, es decir, de la interfase, en función de los correspondientes de las fases o sea de la recta de operación. En la teoría antes citada se ha dado un procedimiento para poder efectuar el trazado de esta recta, que se basa en el conocimiento a priori de los coeficientes de película. Cuando lo que se quiere determinar es la altura necesaria de columna, el problema es sencillo ya que se conocen dichos coeficientes, más cuando son estos los que se quiere hallar a partir de una altura dada, la resolución debe hacerse dándole valores aproximados.

El problema se facilita algo puesto que el trazado de dicha recta solo implica el de su pendiente y esta solo depende de la relación entre los coeficientes de película. De una manera aproximada puede hallarse esta relación suponiendo que se cumple una ecuación del tipo de las de Fallah, Hunter y Nash o de Brinsmade y Bliss. Tomando para los exponentes y coeficientes un valor medio, la ecuación a aplicar es

$$k = Re^{0,75} \left( \frac{\eta}{\rho D} \right)^{0,5} \frac{D}{d}$$

Los datos que intervienen en ella no son conocidos en su mayor parte y es preciso adoptar valores de sustancias análogas o de condiciones semejantes. Entre los valores determinados solamente de una forma aproximada están el diámetro de las gotas y las velocidades respectivas. Para la fase aceitosa el diámetro se considera ser de 0,3 cm y para la fase alcohólica 0,6 cm, y para las velocidades 0,1 y 0,25 cm/seg respectivamente. Las densidades, tomando solo las primeras cifras determinadas, son: Para la fase aceitosa 0,9 gr/cm<sup>3</sup> y para la alcohólica 0,8 gr/cm<sup>3</sup>. A 24°C la viscosidad del metanol es de 0,55 centipoises, mientras que la de la fase aceitosa obtenida mezclando aceite con metanol es de 42 centipoises. Falta solo precisar los coeficientes de difusión. Datos acerca de las sustancias que intervienen en el proceso no hay, por lo cual, después de tener

en cuenta otras sustancias parecidas, en casos análogos, se consideraran los valores  $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$  para la fase aceitosa y  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$  para la fase alcohólica. Por consiguiente la relación entre ambos coeficientes es 0,145.

La pendiente de la recta que da las condiciones de equilibrio en función de las de operación es negativa y depende de la relación de los productos de los coeficientes de película por los pesos específicos respectivos. En las condiciones de esta experiencia, los valores medios de los pesos específicos son:  $\gamma_A = 903,5 \text{ kg/m}^3$  y  $\gamma_M = 800,5 \text{ kg/m}^3$ , o sea que dicha pendiente vale -0,164.

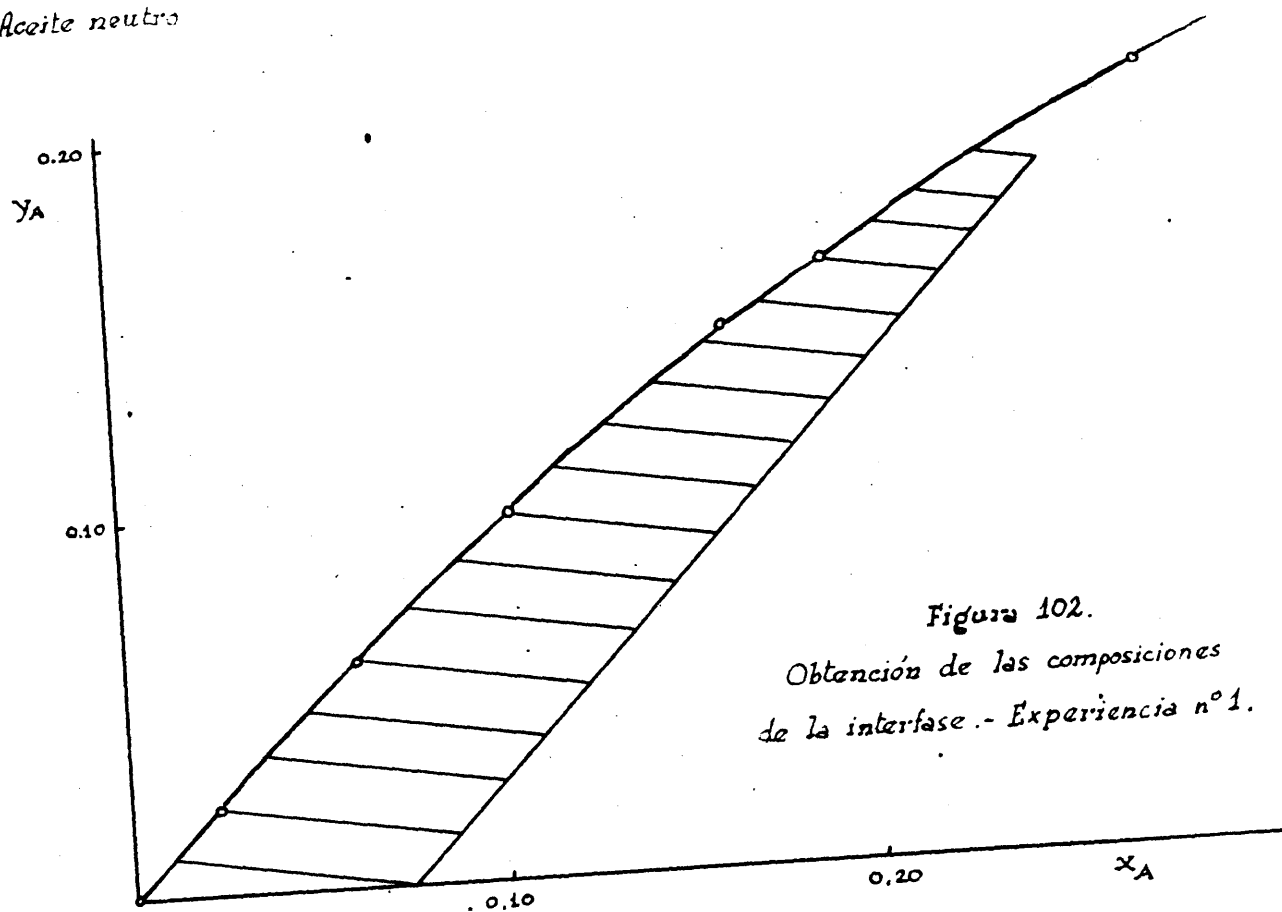
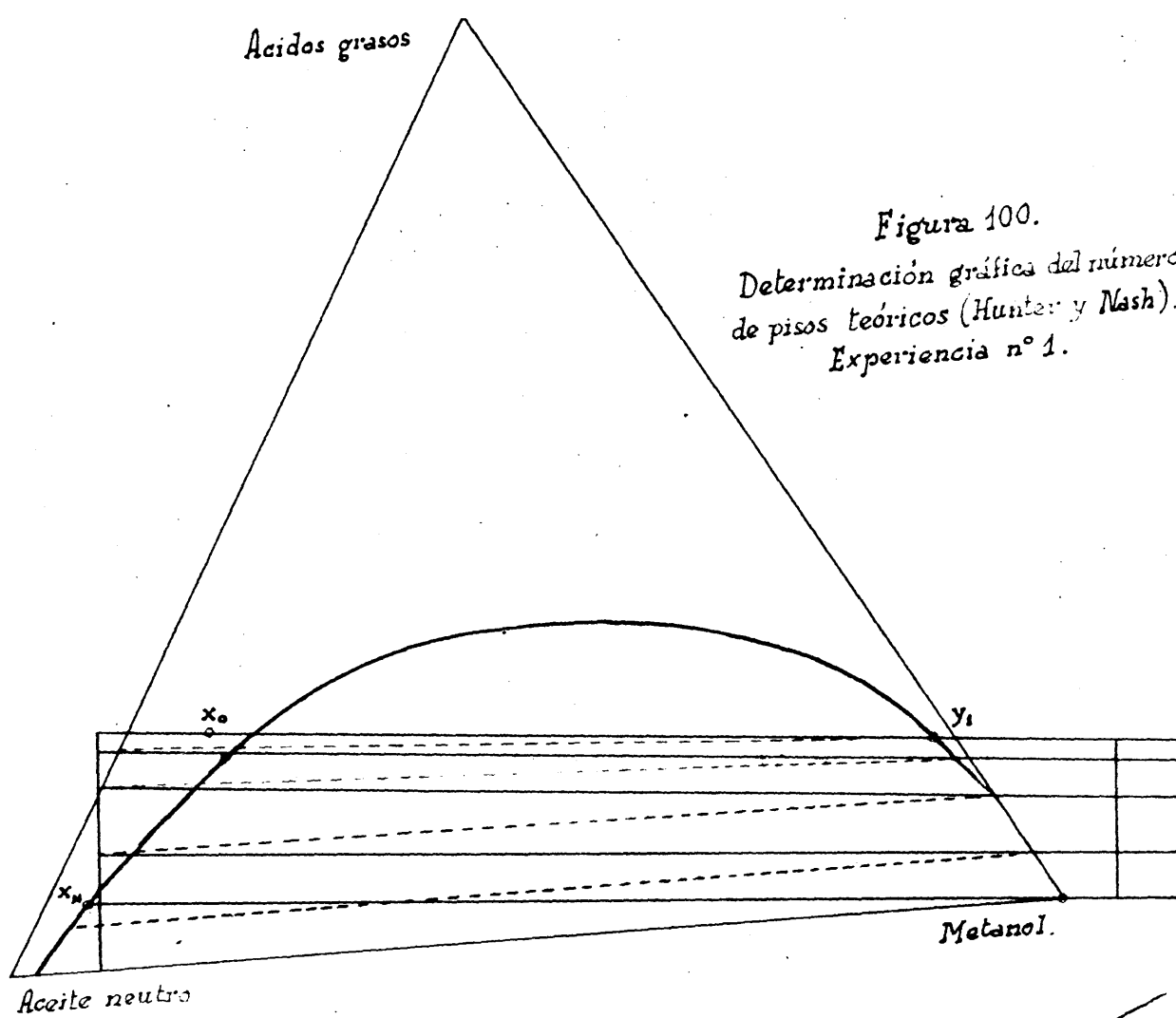
Si se calcula el valor de la relación 
$$r = \frac{1}{m''} \frac{k_A a_A}{k_M a_M} \frac{A}{M}$$

se encuentra un valor, suponiendo que la curva de equilibrio, en ese intervalo, es recta y tiene una pendiente  $m'' = 0,80$ ,  $r = 0,204$  lo que demuestra que no puede considerarse controlante ninguna de las fases, según el criterio que anteriormente se expuso.

El cálculo de las distintas constantes requiere, por tanto, el dibujar la curva de equilibrio y la curva o recta de operación, así como, en aquellos casos en que deban obtenerse constantes de película, de rectas con la pendiente calculada de la forma antes dicha.

Una vez hecho esto se pueden calcular las siguientes:

- a).-Número de unidades de transmisión,  $N_M$ , y altura equivalente a una unidad de transmisión,  $HTU_M$ , para la fase metanólica.
- b).-Coeficiente de película de la fase metanólica,  $k_M a_M$ .
- c).-Número de unidades de transmisión,  $N_A$ , y altura equivalente a una unidad de transmisión,  $HTU_A$ , para la fase aceitosa.
- d).-Coeficiente de película de la fase aceitosa,  $k_A a_A$ .
- e).-Número de unidades totales de transmisión,  $N_{MT}$ , y altura equivalente a una unidad total de transmisión,  $HTU_{MT}$ , para la fase metanólica.
- f).-Coeficiente total para la fase metanólica,  $K_M a_M$ .



g).-Número de unidades totales de transmisión,  $N_{AT}$ , y altura equivalente a una unidad total de transmisión,  $HTU_{AT}$ , para la fase aceitosa.

h).-Coeficiente total para la fase aceitosa,  $K_A$ .

i).-Altura equivalente a un piso teórico para la fase metanólica,  $HETP_M$ .

j).-Altura equivalente a un piso teórico para la fase aceitosa,  $HETP_A$ .

### Solución a.

El número de unidades de transmisión para la película alcohólica está dado por la ecuación [26 a]: (&)

$$N_M = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)} dy \quad \text{donde } (1-y)_M = \frac{y_1-y}{\ln \frac{1-y}{1-y_1}}$$

A partir del gráfico dado en la figura 102 pueden obtenerse todos los valores necesarios. La disposición adoptada para el cálculo se da a continuación en los valores para esta experiencia (pág. siguiente).

En este caso, la determinación de la media logarítmica,  $(1-y)_M$ , no es precisa ya que los valores de  $(1-y)$  y  $(1-y_1)$  son muy parecidos pudiéndose tomar la media aritmética. Los valores obtenidos para

$\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)}$  son casi iguales a los que se tienen para  $\frac{1}{y_1-y}$  por lo cual pueden tomarse con igual aproximación unos y otros.

La integración gráfica, poniendo en ordenadas  $\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)}$

(&). En todas las experiencias se trata de eliminar acidez, por lo cual los cálculos se hacen para los valores de la composición en ácidos grasos libres y, por tanto,  $x$  e  $y$  se suponen que llevan el subíndice A.

Cálculo del número de unidades de transmisión.

(Fase metanólica)

y	y <sub>1</sub>	1-y	1-y <sub>1</sub>	y <sub>1</sub> -y	(1-y) <sub>M</sub>	$\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)}$	$\frac{1}{y_1-y}$
0,184 <sub>7</sub>	0,187	0,815 <sub>3</sub>	0,812	0,002 <sub>3</sub>	0,814	434	435
0,173	0,177	0,827	0,823	0,004	0,825	249	250
0,165	0,169 <sub>5</sub>	0,835	0,830 <sub>5</sub>	0,004 <sub>5</sub>	0,833	221,8	222
0,155	0,160	0,845	0,840	0,005	0,842 <sub>5</sub>	199,2	200
0,144	0,150	0,856	0,850	0,006	0,853	166	166,5
0,134	0,140	0,866	0,860	0,006	0,863	166	166,5
0,123	0,130	0,877	0,870	0,007	0,873 <sub>5</sub>	142,2	142,8
0,112	0,120	0,888	0,880	0,008	0,884	124,3	124,9
0,100	0,109	0,900	0,891	0,009	0,895 <sub>5</sub>	110,6	111,1
0,089	0,098	0,911	0,902	0,009	0,906 <sub>5</sub>	110,6	111,1
0,077	0,086	0,923	0,914	0,009	0,918 <sub>5</sub>	110,6	111,1
0,065	0,074	0,935	0,926	0,009	0,930 <sub>5</sub>	110,6	111,1
0,052	0,061	0,948	0,939	0,009	0,943 <sub>5</sub>	110,6	111,1
0,039	0,049	0,961	0,951	0,010	0,956	99,5	100,0
0,027	0,037	0,973	0,963	0,010	0,968	99,5	100,0
0,013	0,024	0,987	0,976	0,011	0,981 <sub>5</sub>	90,5	91,0
0,000	0,011	0,989	0,989	0,011	0,994 <sub>5</sub>	90,5	91,0

esta dada en la figura 103.  
y en abscisas los valores de y. Así se halla un valor para la superficie de 26,05 unidades.

Aplicando la regla abreviada de Simpson

$$N_M = \frac{0,1847}{6} (434 + 90,5 + 4 \cdot 110,6) = 29,7$$

y siguiendo el método de Gauss (4 puntos)

$$u_1 = -0,8611 \quad x_I = \frac{0,1847}{2} + \frac{0,1847}{2}(-0,8611) = 0,0128$$

$$u_2 = -0,34 \quad x_{II} = 0,0923_5 + 0,0923_5(-0,34) = 0,0609$$

$$u_3 = 0,34 \quad x_{III} = 0,0923_5 + 0,0923_5(0,34) = 0,1237$$

$$u_4 = 0,8611 \quad x_{IV} = 0,0923_5 + 0,0923_5(0,8611) = 0,1618$$

Los valores correspondientes de y se dan a continuación



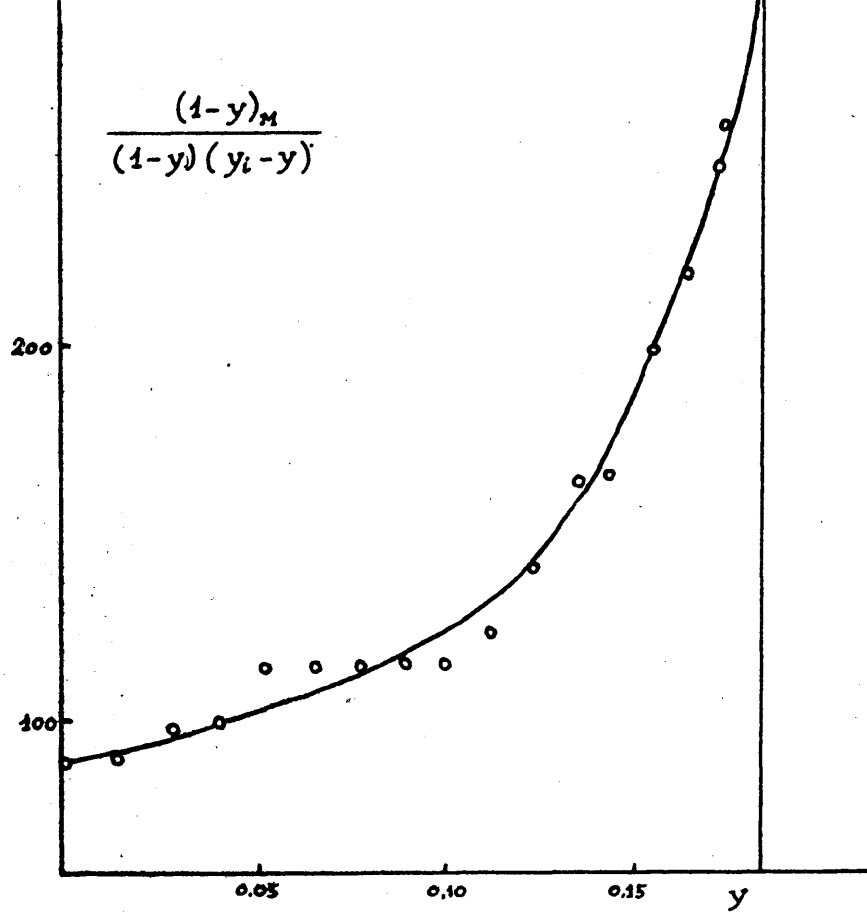


Figura 103.

Determinación de  $N_M$ .-Experiencia n° 1.

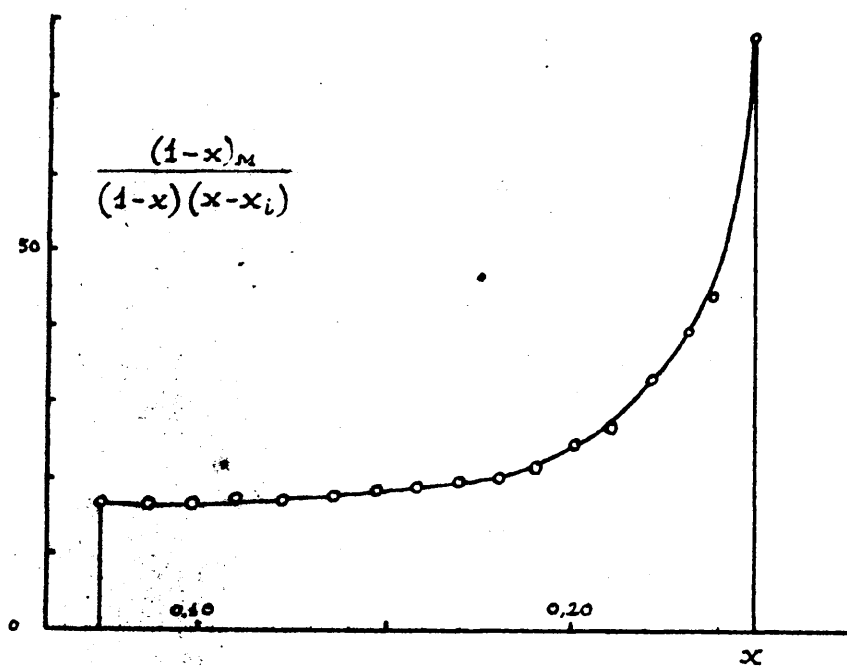


Figura 104.

Determinación de  $N_A$ .-Experiencia n° 1.

$y_I = 90,5$      $y_{II} = 110,6$      $y_{III} = 148$      $y_{IV} = 214$     y el valor de  $N_M$  es

$$N_M = 0,1847 [0,1769 (90,5 + 214) + 0,3261 (110,6 + 144,0)] = 25,5.$$

Como puede comprenderse fácilmente, en este método  $x$  e  $y$  no son las composiciones en las fases aceitosa y alcohólica respectivamente, sino los valores de las abscisas y ordenadas en el gráfico para la integración. Esta misma nomenclatura será conservada de ahora en adelante al aplicar este método de integración, de manera que  $x$  sea siempre la variable e  $y$  la función.

El número de unidades de transmisión es, por tanto,  $N_M = 26,05$ . Por definición,  $HTU_M = \frac{H}{N_M}$  y de ahí que el valor obtenido sea  $HTU_M = 0,0768$  m.

#### Solución b.-

De la ecuación [26 a], se tiene que  $N_M = \frac{k_M a (1-y)_M c_m V}{\left(\frac{L + L_1}{2}\right)}$

En ella,  $(1-y)_M$  varía a lo largo de la columna y debe tomarse un valor que puede ser aquel tipo de media más apropiado o el correspondiente a las secciones superior e inferior de la columna. En el caso contrario de que  $k_M$  venga expresado por alguna ecuación empírica o por datos de otros investigadores y sea preciso calcular el volumen necesario de columna o, lo que es igual, su altura para una sección dada, es preciso tomar el valor de  $(1-y)_M$  en aquellas condiciones en que haya sido determinado el coeficiente de película.

Para hallar el valor medio, se toman los siguientes valores:

$$\left(\frac{L + L_1}{2}\right) = \frac{0,224 + 0,294}{2} = 0,259 \text{ kg/hora.} \quad (1-y)_M = 0,898 \text{ (media arit)}$$

$$c_m = \gamma_M = \frac{789 + 812}{2} = 800,5 \text{ kg/m}^3 \quad V = 1,234 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

De la ecuación anterior,  $k_M a = 7,60$ .

Para la sección superior, los valores que se toman son:

$L_1 = 0,294 \text{ kg/h}$   $(1-y)_m = 0,814$   $c_m = \gamma_M = 812 \text{ kg/m}^3$  y se encuentra  $k_a = 9,38$ .

Para la sección superior  $L = 0,224$   $(1-y)_M = 0,994_5$   $c_m = 789$   
de donde  $k_M a = 6,03$ .

### Solución c.-

La ecuación que da el número de unidades de transmisión para la fase aceitosa es

$$N_A = \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)} dx$$

Los cálculos se disponen de forma análoga que para la fase alcohólica.

Cálculo del número de unidades de transmisión.

Fase aceitosa.

$x$	$x_1$	$1-x$	$1-x_1$	$x-x_1$	$(1-x)_M$	$\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)}$	$\frac{1}{x-x_1}$
0,250	0,237	0,750	0,763	0,013	0,756 <sub>5</sub>	78,5	76,9
0,239	0,217	0,761	0,783	0,022	0,767	45,8	45,4
0,231	0,205	0,769	0,795	0,026	0,782	39,1	38,5
0,221 <sub>5</sub>	0,191	0,778 <sub>5</sub>	0,809	0,030 <sub>5</sub>	0,794	33,3	32,8
0,211	0,173	0,789	0,827	0,038	0,808	26,9	26,3
0,201	0,159	0,799	0,841	0,042	0,820	24,4	23,8
0,191	0,144	0,809	0,856	0,047	0,832 <sub>5</sub>	21,9	21,3
0,181	0,130	0,819	0,870	0,051	0,844 <sub>5</sub>	20,2	19,6
0,170	0,117	0,830	0,883	0,053	0,856 <sub>5</sub>	19,4 <sub>5</sub>	18,8 <sub>5</sub>
0,159	0,104	0,841	0,896	0,055	0,868 <sub>5</sub>	18,7 <sub>8</sub>	18,1 <sub>8</sub>
0,147	0,090 <sub>5</sub>	0,853	0,909 <sub>5</sub>	0,056 <sub>5</sub>	0,881	18,2 <sub>8</sub>	17,6 <sub>9</sub>
0,136	0,077	0,864	0,923	0,059	0,893	17,5	16,9 <sub>5</sub>
0,123	0,063	0,877	0,937	0,060	0,907	17,2 <sub>3</sub>	16,6 <sub>6</sub>
0,110	0,050	0,890	0,950	0,060	0,920	17,2 <sub>0</sub>	16,6 <sub>6</sub>
0,099	0,037	0,901	0,963	0,062	0,932	16,6 <sub>9</sub>	16,1 <sub>2</sub>
0,086	0,024	0,914	0,976	0,062	0,945	16,6 <sub>8</sub>	16,1 <sub>2</sub>
0,074	0,012	0,926	0,988	0,062	0,957	16,6 <sub>5</sub>	16,1 <sub>2</sub>

La representación gráfica de  $\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)} / x$  está dada en la figura 104. El área entre los valores extremos de  $x$  vale 4,10. En este caso se obtiene una aproximación suficiente tomando  $\frac{1}{x-x_1}$  en vez de  $\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)}$ .

La aplicación del método de Gauss empleando 4 puntos conduce a un valor de  $N_M = 4,18$  y la fórmula de Simpson da  $N_M = 4,97$ .

El valor de la  $HTU_A$  viene dado por  $HTU_A = 0,477$  m.

Puede observarse que mientras la fórmula aproximada de Simpson da valores bastante alejados de la realidad, el método de Gauss, usando 4 puntos, proporciona una exactitud compatible con los fines prácticos corrientes.

#### Solución d.-

De la fórmula [26] se deduce  $k_A a = \frac{N_A \left( \frac{H_O + H_N}{2} \right)}{(1-x)_M \bar{c} v}$ , en que

$$\left( \frac{H_O + H_N}{2} \right) = \frac{0,210 + 0,280}{2} = 0,245 \text{ kg/h} \quad (1-x)_M = 0,851 \quad \bar{c} = 903,5.$$

con lo cual se obtiene  $k_A a = 1,084$ . Los valores para las secciones superior e inferior, respectivamente son: 1,389 y 0,829.

Para todos los métodos enunciados hasta ahora se requiere el conocimiento de la pendiente de la recta que da los valores de la interfase en función de los de las fases respectivas; los que se den de ahora en adelante no precisan de ello y pueden, por tanto, ser considerados como más útiles, ya que su determinación no requiere ninguna suposición previa.

#### Solución e.-

El número de unidades totales de transmisión basadas en la fase alcohólica viene dado por la ecuación [32 a]:

$$N_{MT} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y^s - y)} dy \quad \text{en que} \quad (1-y)_{MT} = \frac{y^s - y}{\ln \frac{1-y}{1-y^s}}$$

El cálculo de las cantidades dentro de la integral se hace de la forma descrita en la tabla siguiente.

Número de unidades totales de transmisión.

Fase metanólica.

$y$	$y^{\$}$	$1-y$	$1-y^{\$}$	$y^{\$}-y$	$(1-y)_{MT}$	$\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y^{\$}-y)}$	$\frac{1}{y^{\$}-y}$
0,184 <sub>7</sub>	0,195	0,815 <sub>3</sub>	0,805	0,010 <sub>3</sub>	0,810	96,4	97,2
0,173	0,189	0,827	0,811	0,016	0,819	61,8	62,5
0,165	0,185	0,853	0,815	0,020	0,825	49,4	50,0
0,155	0,179 <sub>5</sub>	0,845	0,820 <sub>5</sub>	0,024 <sub>5</sub>	0,832 <sub>7</sub>	40,2	40,8
0,144	0,173	0,856	0,827	0,029	0,841 <sub>5</sub>	33,8 <sub>5</sub>	34,5
0,134	0,167	0,866	0,833	0,033	0,849 <sub>5</sub>	29,7	30,3
0,123	0,161	0,877	0,839	0,038	0,858	25,7 <sub>5</sub>	26,3
0,112	0,155	0,888	0,845	0,043	0,866 <sub>5</sub>	22,7	23,2
0,100	0,148	0,900	0,852	0,048	0,876	20,3	20,8
0,089	0,140	0,911	0,860	0,051	0,885 <sub>5</sub>	19,0 <sub>6</sub>	19,6
0,077	0,133	0,923	0,867	0,056	0,895	17,3 <sub>2</sub>	17,8 <sub>5</sub>
0,065	0,124	0,935	0,876	0,059	0,905 <sub>5</sub>	16,4	16,9 <sub>4</sub>
0,052	0,114	0,948	0,886	0,062	0,917	15,6	16,1 <sub>3</sub>
0,039	0,104	0,961	0,896	0,065	0,928 <sub>5</sub>	14,8 <sub>6</sub>	15,3 <sub>7</sub>
0,027	0,094	0,973	0,906	0,067	0,939 <sub>5</sub>	14,4	14,9 <sub>2</sub>
0,013	0,083	0,987	0,917	0,070	0,952	13,7 <sub>8</sub>	14,2 <sub>8</sub>
0,000	0,072	1,000	0,928	0,072	0,964	13,3 <sub>8</sub>	13,8 <sub>6</sub>

La representación gráfica  $\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y^{\$}-y)} / y$  se da en la figura 105. El área entre los dos límites de  $y$  vale 4,78. Pueden obtenerse resultados análogos poniendo  $\frac{1}{y^{\$}-y}$  en vez de  $\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y^{\$}-y)}$ .

La regla de Simpson da  $N_{MT} = 5,78$  y el método de Gauss (4 puntos) conduce a  $N_{MT} = 4,59$ .

Cuando las disoluciones son diluidas y la curva de equilibrio puede ser considerada recta en el intervalo de concentraciones en que se opere, si no hay componente a extraer en el disolvente inicial, el número de unidades totales de transmisión basadas en la fa-

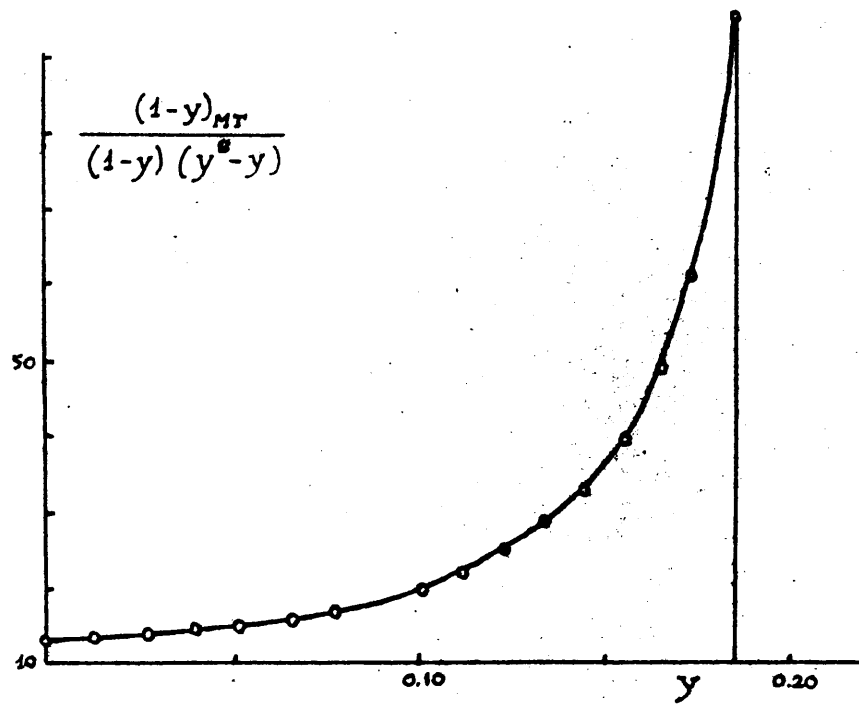


Figura 105

Determinación de  $N_{MT}$ . - Experiencia n° 1.

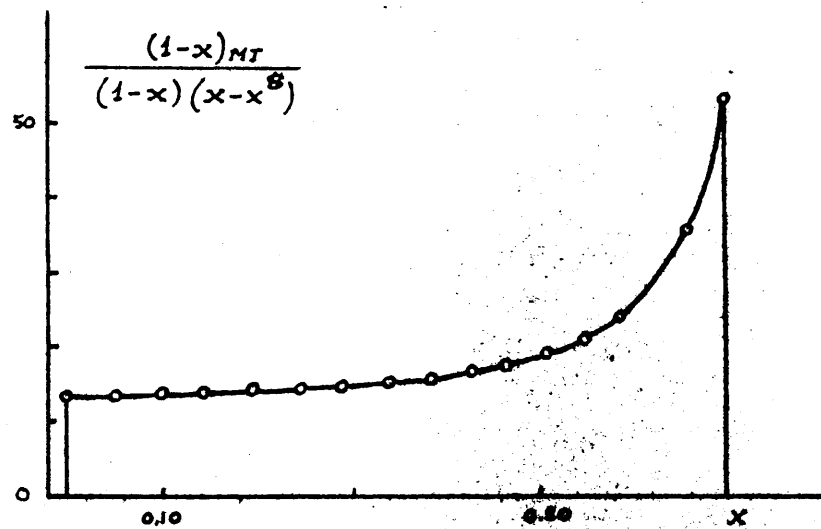


Figura 106.

Determinación de  $N_{AT}$ . - Experiencia n° 1.

se metanólica puede ser calculado por las fórmulas [42 a] y [42 b]. Por la primera se obtiene  $N_{MT} = 6,00$  y por la segunda  $N_{MT} = 3,86$ , con lo cual se comprueba que, siendo aproximadas las fórmulas, los resultados vienen afectados de bastante error.

La  $HTU_{MT}$  resulta tener un valor de 0,419 m.

A partir de los valores de las HTU individuales, puede calcularse el valor de la HTU total de la fase metanólica por la fórmula [36 a]. Los valores medio y para las secciones superior e inferior de la columna son, respectivamente, 0,467 m, 0,451 m y 0,484 m.

Solución f.-

De la ecuación [32 a] se obtiene  $K_M a = \frac{N_{MT} \left( \frac{L + L_1}{2} \right)}{(1-y)_{MT} c_m V}$ , y los valores calculados para las dos secciones, superior e inferior, de la columna así como el valor medio son: Valor medio  $K_M a = 1,346$ , Sección superior  $K_M a = 1,731$ , Sección inferior  $K_M a = 1,141$

Si se suponen que la curva de equilibrio es recta en el intervalo que se considera, el coeficiente total  $K_M a$  puede ser calculado a partir de los coeficientes de película por medio de la fórmula [31 a]. Así se obtiene un valor medio  $K_M a = 1,151$ . Para la sección superior  $K_M a$  vale 1,90 y para la inferior 0,712.

Otro método de obtener el valor de  $K_M a$  consiste en suponer que la curva de equilibrio es paralela a la de operación y entonces, tomar como incremento de concentraciones la media logarítmica de los incrementos en los dos extremos de la columna. Aplicando la ecuación [43 a] se obtiene  $K_M a = 1,750$ .

Solución g.-

El número de unidades totales de transmisión basadas en la fase aceitosa viene dado por la ecuación [32]. El cálculo se efectúa de la forma ya establecida (pág. siguiente).

La representación gráfica, en ordenadas  $\frac{(1-x)_{MT}}{(1-x)(x-x^S)}$  y en abscisas  $x$ , está dada en la figura 106. El área entre límites vale 3,36. Con la fórmula de Simpson se obtiene  $N_{AT} = 3,84$  y con el método de

Número de unidades totales de transmisión.

Fase aceitosa.

$x$	$x^{\$}$	$1-x$	$1-x^{\$}$	$x-x^{\$}$	$(1-x)_{MT}$	$\frac{(1-x)_{MT}}{(1-x)(x-x^{\$})}$	$\frac{1}{x-x^{\$}}$
0,250	0,231	0,750	0,769	0,019	0,759 <sub>5</sub>	53,3	52,6
0,239	0,211	0,761	0,789	0,028	0,775	36,4	35,7
0,231	0,199	0,769	0,801	0,032	0,785	31,9	31,2
0,221 <sub>5</sub>	0,180	0,778 <sub>5</sub>	0,820	0,041 <sub>5</sub>	0,799	24,7	24,1
0,211	0,163	0,789	0,837	0,048	0,813	21,4	20,6
0,201	0,148	0,799	0,852	0,053	0,825 <sub>5</sub>	19,5	18,8 <sub>5</sub>
0,191	0,133	0,809	0,867	0,058	0,838	17,8 <sub>5</sub>	17,2 <sub>4</sub>
0,181	0,120	0,819	0,880	0,061	0,849 <sub>5</sub>	17,0	16,3 <sub>9</sub>
0,170	0,107	0,830	0,893	0,063	0,861 <sub>5</sub>	16,4 <sub>7</sub>	15,8 <sub>7</sub>
0,159	0,093	0,841	0,907	0,066	0,874	15,7 <sub>2</sub>	15,1 <sub>5</sub>
0,147	0,079	0,853	0,921	0,068	0,887	15,2 <sub>9</sub>	14,7
0,136	0,066	0,864	0,934	0,070	0,899	14,8 <sub>6</sub>	14,2 <sub>8</sub>
0,123	0,052 <sub>5</sub>	0,877	0,947 <sub>5</sub>	0,070 <sub>5</sub>	0,912	14,7 <sub>4</sub>	14,1 <sub>8</sub>
0,110	0,038	0,890	0,962	0,072	0,926	14,4 <sub>5</sub>	13,8 <sub>7</sub>
0,099	0,026	0,901	0,974	0,073	0,937 <sub>5</sub>	14,2 <sub>5</sub>	13,7
0,086	0,013	0,914	0,987	0,073	0,950 <sub>5</sub>	14,2 <sub>5</sub>	13,7

Gausa (4 puntos) 3,42.

La fórmula aproximada [42] permite obtener el número de unidades totales de transmisión para la fase aceitosa. Así se llega a  $N_{AT} = 4,46$ .

El valor de la altura equivalente a una unidad de transmisión resulta  $HTU_{AT} = 0,521$  m.

El uso de la fórmula aproximada [37] conduce a los valores siguientes: Valor medio  $HTU_{AT} = 0,578$  m. Sección superior 0,610 m. Sección inferior 0,546 m.

Solución h.-

De la fórmula [32] se obtiene

$$K_A = \frac{N_{AT} \left( \frac{L + L_1}{2} \right)}{\bar{c} (1-x)_{AT} V}$$



Los valores medio y de las secciones superior e inferior son, respectivamente  $K_A a = 0,856$  ,  $K_A a = 0,922$  y  $K_A a = 0,702$ .

Las soluciones aproximadas por medio de la fórmula [31] son: Valor medio 0,920 .Sección superior 1,105 .Sección inferior 0,731.

Aplicando la fórmula 43 ,que da el valor del coeficiente total de la fase a eitosa en función de la media logarítmica de las concentraciones  $K_A a = 1,205$ .En este caso la gran diferencia entre los valores extremos de  $x-x^s$  hace que este valor salga muy distinto del verdadero.

#### Solución i.-

Si se supone que la fase metanólica es controlante, puede hallarse el valor de la altura equivalente a un piso teórico, por la fórmula [44 a].

Tomando los valores medios para las magnitudes variables y poniendo valores en J sacados del diagrama rectangular de Varte-ressian y Fenske o del diagrama ternario de Hunter y Nash, se obtiene  $HETP_M = 0,423$  m.

Evidentemente, esto no está de acuerdo con lo hallado gráficamente y se debe a que la fase metanólica no es controlante ni siquiera la que ofrece la mayor resistencia.

#### Solución j.-

Cuando la fase aceitosa es controlante, la altura equivalente a un piso teórico viene dada para dicha fase por la fórmula [44]. El valor medio, tomando los valores necesarios para los datos, es  $HETP_A = 0,602$  m, que está dentro de los resultados antes obtenidos. Esto, además del valor de la pendiente de la recta que determina las composiciones de equilibrio en función de los de cada fase, indica que la película que presenta mas resistencia es la aceitosa.

## EXPERIENCIA nº 2.

### Datos iniciales.

Composición del líquido aceitoso inicial: Ácidos grasos 25,0%

Metanol ..... 7,4%

Aceite neutro 67,6%

Se usó también metanol puro. La temperatura osciló entre 22°C y 26°C.

Densidades del aceite y metanol, respectivamente: 0,906 y 0,789 gr/cm<sup>3</sup>

### Datos finales.

Composiciones de las fases aceitosa y alcohólica obtenidas.

	Fase aceitosa	Fase alcohólica
Ácidos grasos libres	9,1 %	13,8 %
Metanol .....	4,9 %	85,8 %
Aceite neutro .....	86,0 %	0,4 %
Densidades en gr/cm <sup>3</sup>	0,902	0,804
Gastos en kg/hora	0,069	0,125

### Cálculos estequiométricos.

Gastos iniciales en kg/hora: Fase aceitosa 0,088.

Fase alcohólica 0,096.

Acidez inicial del aceite exento de disolvente  $[x_{OA}] = 27,0 \%$

Riqueza en ácidos grasos libres del refinado  $[x_{NA}] = 9,57 \%$

Riqueza en ácidos grasos del extracto  $[y_{1A}] = 97,3 \%$

Rendimiento en aceite neutro  $\rho = 99,7 \%$ .

Peso de disolvente por kg de producto aceitoso inicial: 1,09 k

### Cálculos de difusión.

El número de pisos obtenido, tanto por el método de Hunter y Nash como por el de Varteressian y Fenske, está comprendido entre uno y dos (figuras 107 y 108).

Suponiendo que la relación entre los coeficientes de película es la misma que en la anterior experiencia, el valor de  $r$  no varía sensiblemente ya que los pesos específicos de las fases acei-

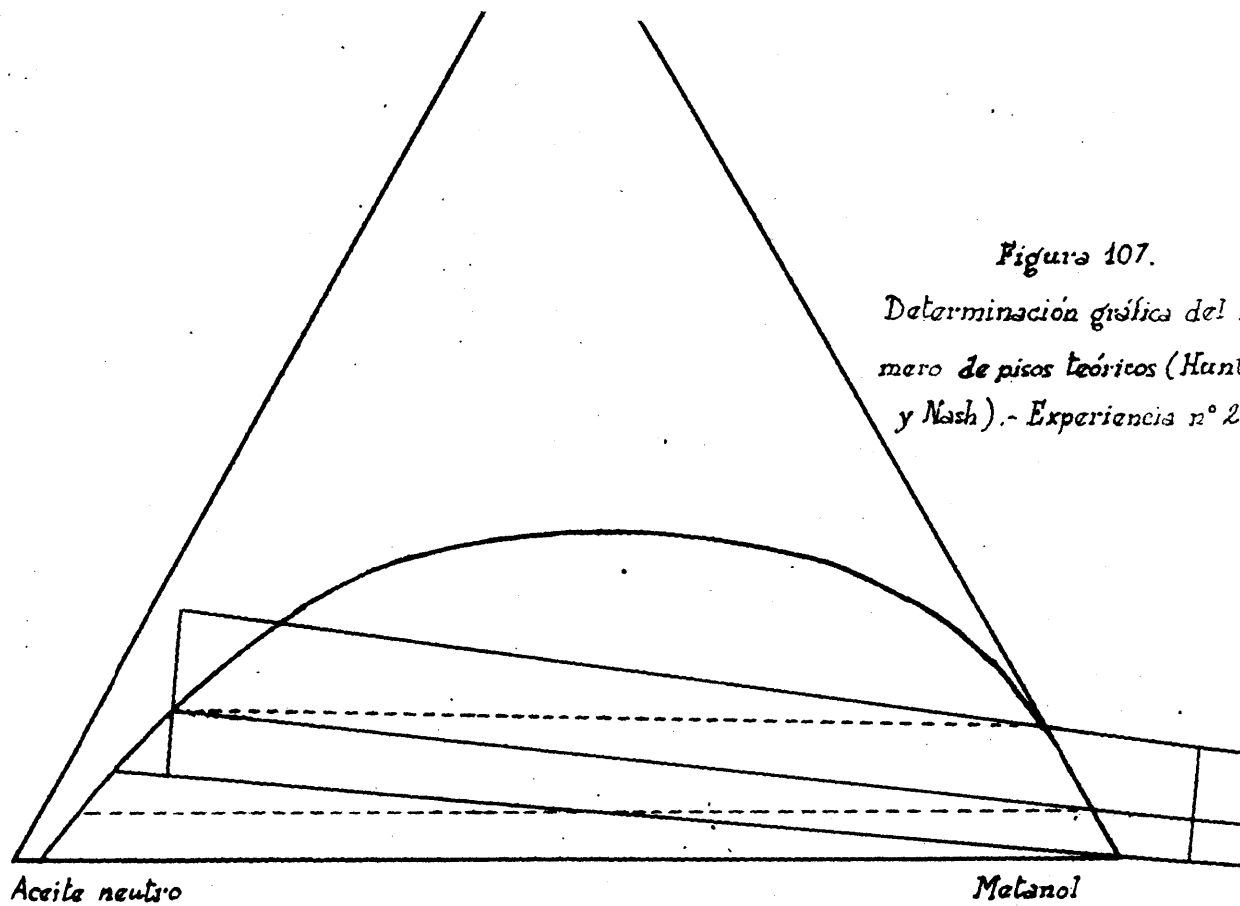


Figura 107.

Determinación gráfica del número de pisos teóricos (Hunter y Nash). - Experiencia n° 2.

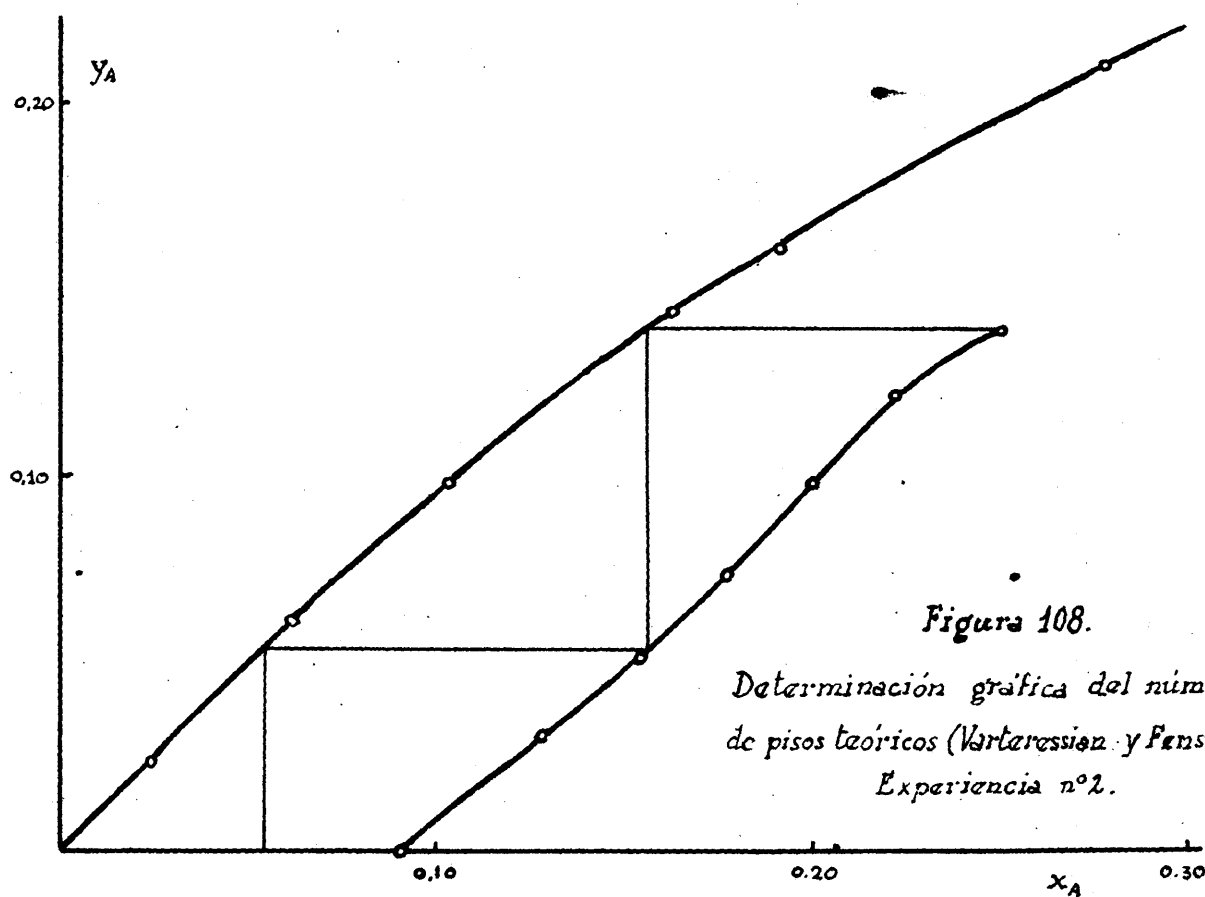


Figura 108.

Determinación gráfica del número de pisos teóricos (Vartaresian y Fenske). Experiencia n° 2.

tosa y alcohólica no difieren mucho de los anteriores y, por consiguiente, ambas resistencias intervienen, no pudiendo despreciarse ninguna.

La curva de equilibrio y la recta de operación están dadas en la figura 109. Para los cálculos que siguen, es preciso trazar segmentos desde una curva a otra con una pendiente  $-0,164$  que es el valor de la relación  $-k_A a_A / k_M a_M$ .

#### Solución a.

La representación gráfica de  $\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_i - y)}$  /  $y$  está dada en la figura 110. El área entre los límites vale 10,07 unidades. La regla de Simpson da  $N_M = 9,97$  y la aplicación del método de Gauss (4 puntos)  $N_M = 9,95$ .

El valor de la HTU correspondiente es  $HTU_M = 0,198$  m.

#### Solución b.

Valores del coeficiente de película para la fase metanólica. Valor medio:  $k_M a = 1,168$ . Sección superior: 1,339. Sección inferior: 1,057.

#### Solución c.

La gráfica,  $\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x - x_i)}$  en ordenadas y  $x$  en abscisas se da en la figura 111. El área entre los límites de  $x$  vale 2,02. La fórmula de Simpson da  $N_A = 2,03$  y el método de Gauss usando 4 puntos,  $N_A = 2,02$ .

El valor de la altura equivalente a una unidad de transmisión es,  $HTU_A = 0,991$  m.

#### Solución d.

Coeficiente de película para la fase aceitosa. Valor medio:  $k_A a = 0,166$ . Sección superior: 0,199. Sección inferior: 0,133.

#### Solución e.

La representación gráfica  $\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y^s - y)}$  /  $y$  está dada en la figura 112. El área entre los límites de  $y$  vale 1,76 unidades. La regla de Simpson da  $N_{MT} = 1,77$  y el método de Gauss (4 puntos)

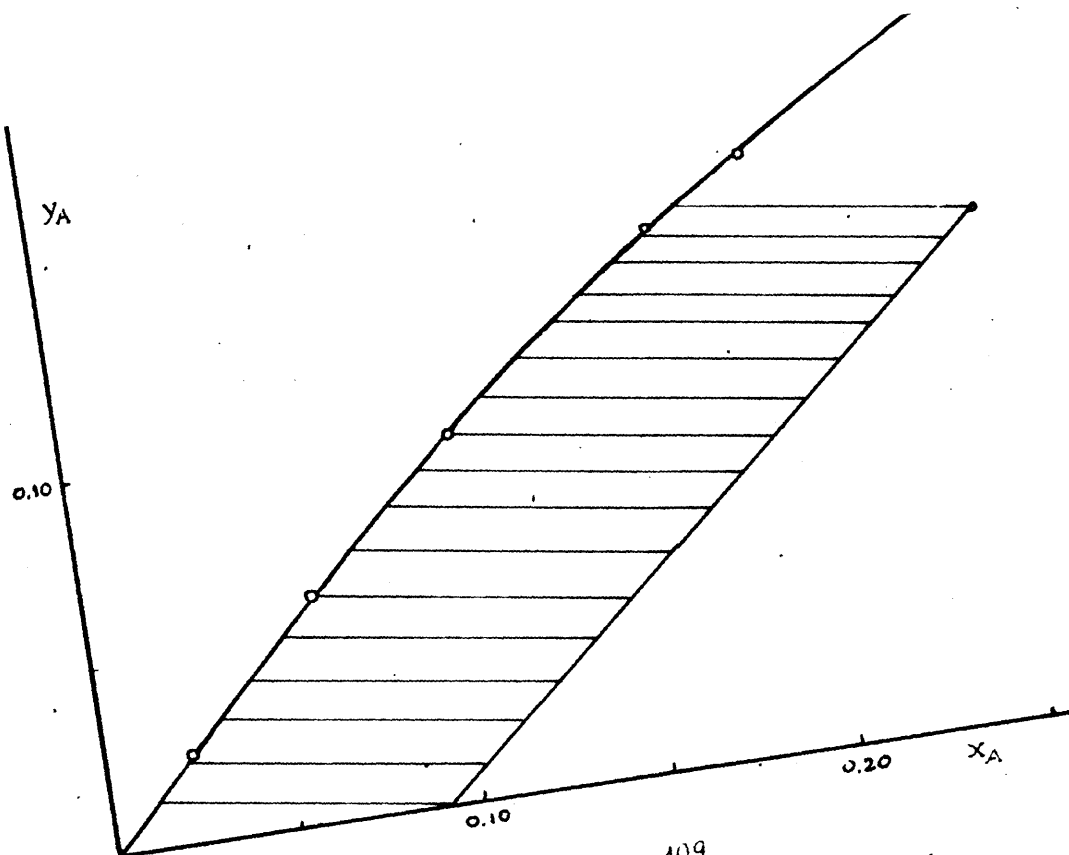


Figura 109.  
Obtención de las composiciones de la  
interfase - Experiencia n°2.

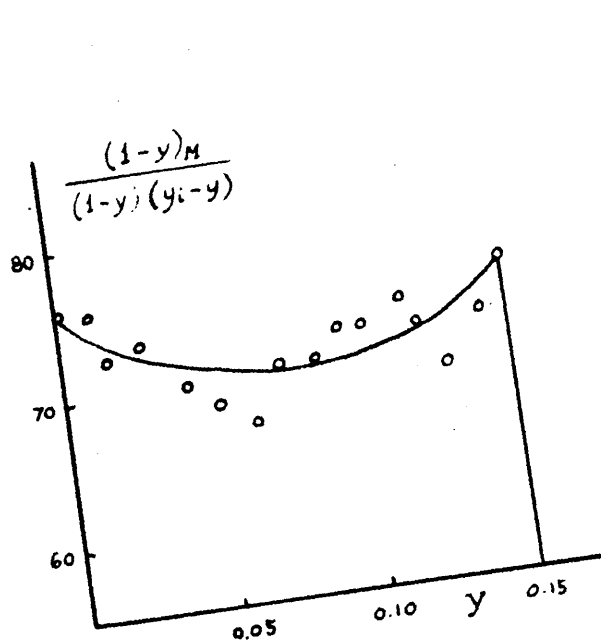


Figura 110.  
Determinación de  $N_M$ .  
Experiencia n°2.

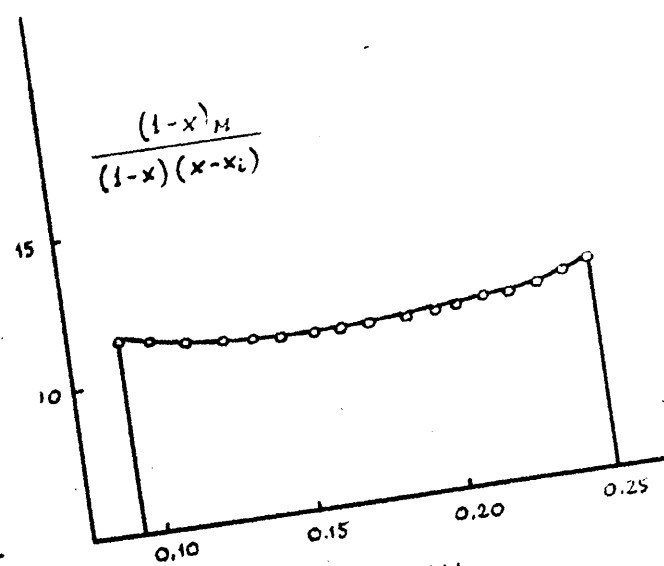


Figura 111.  
Determinación de  $N_A$ .  
Experiencia n°2.

$$N_{MT} = 1,774.$$

Las fórmulas aproximadas [42 a] y [42 b] dan, respectivamente

$$N_{MT} = 1,54 \text{ y } N_{MT} = 1,45.$$

El valor de la HTU es  $HTU_{MT} = 1,137 \text{ m.}$

En función de las HTU individuales, la HTU total viene dada por la ecuación [36 a]. Los valores obtenidos son: Valor medio  $HTU_{MT} = 1,239 \text{ m.}$  Sección superior 0,919 m. Sección inferior 1,290 m.

#### Solución f.

De la ecuación [32 a], que relaciona el número de unidades de transmisión para la fase alcohólica con el coeficiente global correspondiente, pueden obtenerse los valores para las secciones superior e inferior de la columna y el valor medio. Estos son:

Valor medio  $K_M a = 0,212$ . Sección superior 0,244. Sección inferior 0,181.

La fórmula aproximada [31 a] conduce a los siguientes valores: Medio:  $K_M a = 0,176$ . Sección superior 0,273. Sección inferior 0,116.

Usando la media logarítmica de concentraciones, el valor de  $K_M a$  resulta ser  $K_M a = 0,229$ .

#### Solución g.

La representación gráfica  $\frac{(1-x)_{MT}}{(1-x)(x-x^S)} / x$  viene dada en la figura 113. El área entre límites vale 1,70. Por la regla de Simpson el valor hallado es 1,698 y por el método de Gauss, usando 4 puntos, 1,707. Puede considerarse, por tanto, que  $N_{AT} = 1,70$ .

Mediante el uso de la fórmula aproximada [42], se llega a un valor para  $N_{AT}$  de 1,67 unidades.

La altura correspondiente a una unidad de transmisión es  $HTU_{AT} = 1,177 \text{ m.}$  La fórmula [36] da el valor aproximado de la  $HTU_{AT}$ . Los valores medio y para las secciones superior e inferior, respectivamente, son: 1,177 m, 1,276 m y 1,126 m.

#### Solución h.

De la fórmula [32] se obtiene el coeficiente global para la fase aceitosa. Los valores medio y para ambas secciones son:

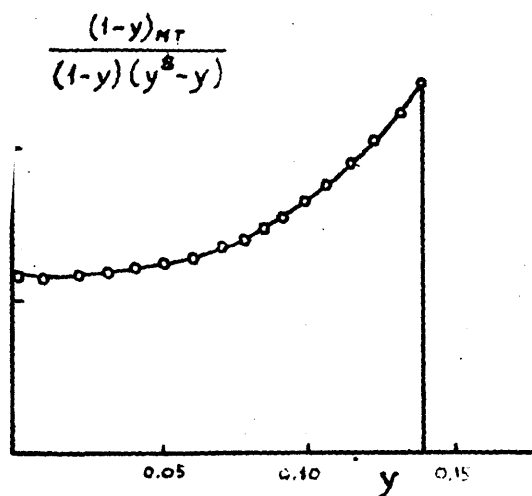


Figura 112.

Determinación de  $N_{MT}$ .

Experiencia n° 2.

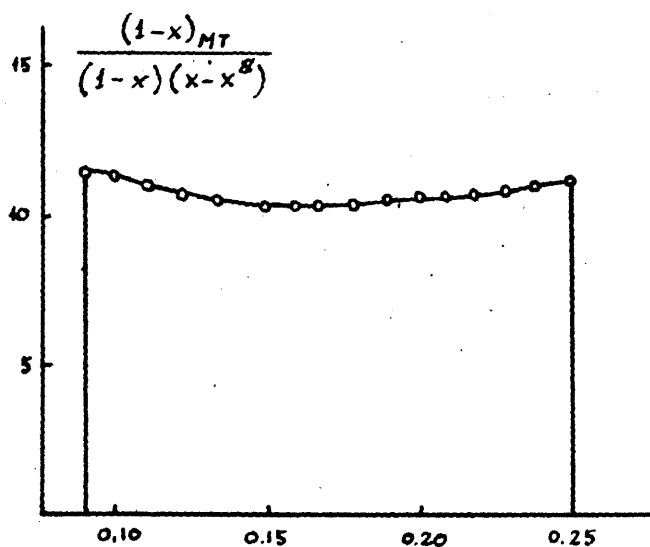


Figura 113.

Determinación de  $N_{AT}$ .

Experiencia n° 2.

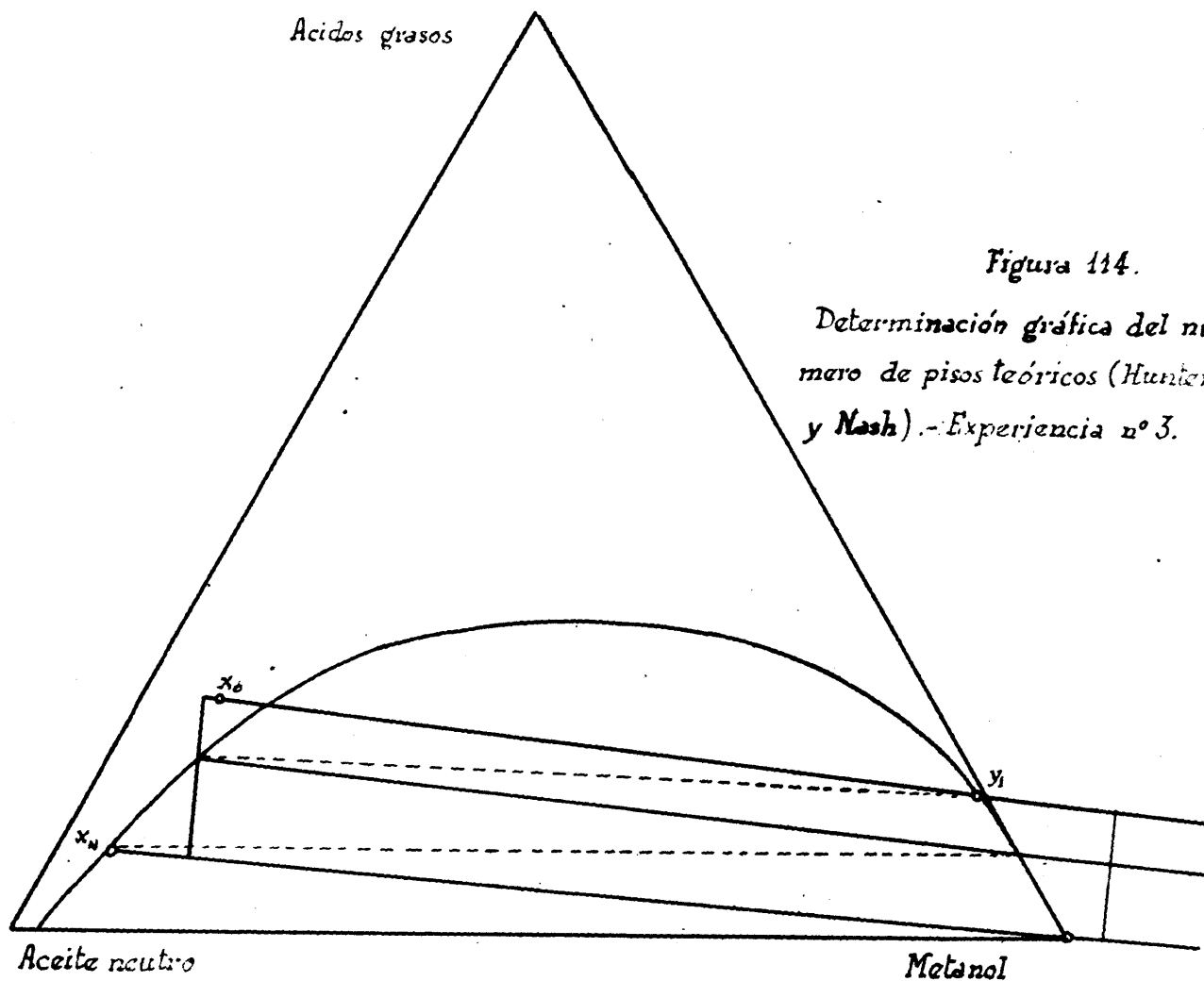


Figura 114.

Determinación gráfica del número de pisos teóricos (Hunter y Nash). - Experiencia n° 3.

Medio:  $K_A a = 0,184_6$  .Sección superior 0,220.Sección inferior 0,154.

Los valores aproximados, deducidos de la fórmula [31] son:

Medio:  $K_A a = 0,141$  .Sección superior 0,158.Sección inferior 0,118.

y usando la media logarítmica se obtiene  $K_A a = 0,1542$ .

#### Solución i.

Al hallar la altura equivalente a un piso teórico para la fase alcohólica, es preciso tener en cuenta que en el cálculo de  $J$  intervienen las composiciones correspondientes a dos pisos y ya que en la experiencia el número de pisos resulta ser menor de dos, debe adoptarse para una de las composiciones un valor obtenido por extrapolación. Así se tiene  $HETP_M = 0,889$  m, valor que no está de acuerdo con los resultados gráficos.

#### Solución j.

De la fórmula [44] se llega a  $HETP_A = 0,923$  m. El que este valor, aunque mas aproximado que el anterior, tampoco concuerda con el obtenido gráficamente (del orden de 1,20-1,30 m) se debe a que la resistencia de la fase alcohólica no puede despreciarse.

### EXPERIENCIA nº 3.

=====

#### Datos iniciales.

Composición del líquido aceitoso inicial:

Acidos grasos libres ... 25,0 %

Metanol ..... 7,4 %

Aceite neutro ..... 67,6 %. Como disolvente se usó metanol puro. La temperatura varió entre 23°C y 25°C. Densidades del aceite y metanol: 0,906 y 0,789 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

#### Datos finales.

Características de las fases obtenidas:

	Fase aceitosa	Fase alcohólica
Acidos grasos libres	8,9 %	15,3 %



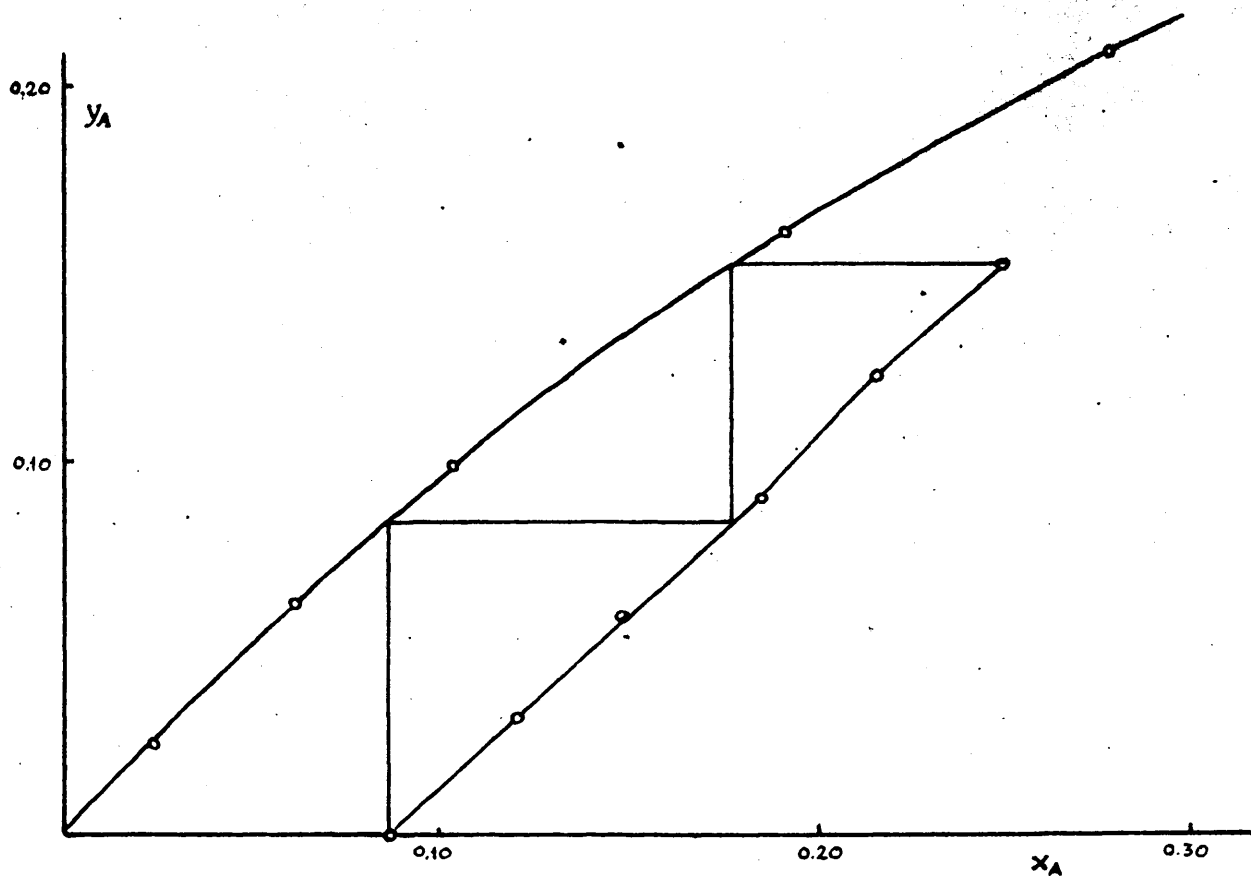


Figura 115.  
Determinación gráfica del número de pisos  
teóricos.- Experiencia n° 3.

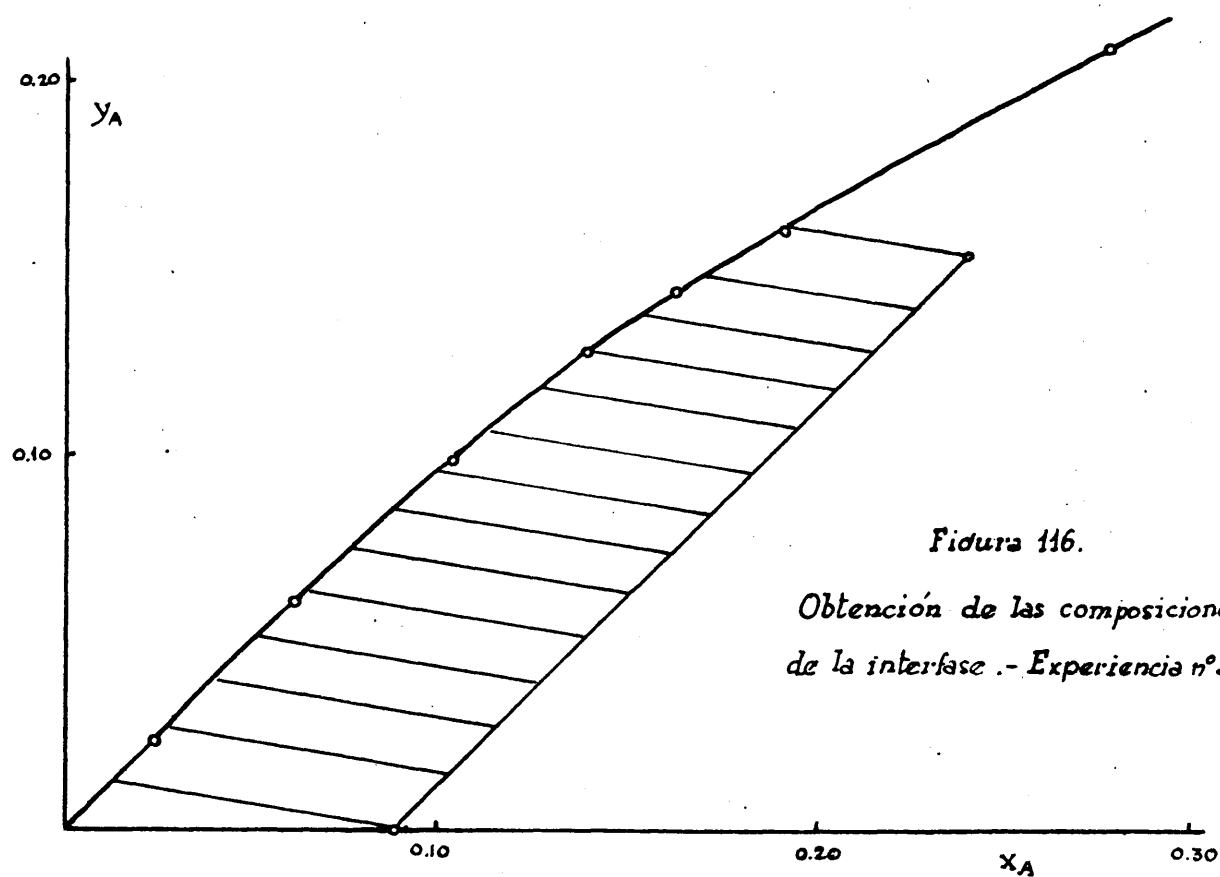


Figura 116.  
Obtención de las composiciones  
de la interfase.- Experiencia n° 3.

Metanol .....	5,3 %	83,5 %
Aceite neutro .....	85,8 %	1,2 %
Densidades en gr/cm <sup>3</sup>	0,895	0,808
Gastos en kg/hora	0,151	0,232

#### Cálculos estequiométricos.

Gastos iniciales en kg/h: Fase aceítosa 0,195. Fase alcohólica 0,188

Acidez inicial del aceite exento de disolvente:  $[x_{oA}] = 27,0 \%$

Riqueza en ácidos grasos del refinado:  $[x_{HA}] = 9,39 \%$

Riqueza en ácidos grasos del ~~extrato~~ **extrato**:  $[y_{1A}] = 92,8 \%$

Rendimiento en aceite neutro:  $\rho = 98,3 \%$

Peso de disolvente por kg de producto aceitoso inicial: 0,965 kg

#### Cálculos de difusión.

El número de pisos teóricos obtenidos gráficamente por los métodos de Hunter y Nash y Varteressian y Fenske es casi exactamente dos. Los diagramas están dados en las figuras 114 y 115.

El valor de  $r$  y el de  $-k_A a \frac{A}{K_M M}$  son los mismos que en experiencias anteriores. La curva de equilibrio y la recta de operación se dan en la figura 116.

#### Solución a.

La gráfica  $\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)}$  / y se da en la figura 117. El área vale 13,30 unidades. La fórmula de Simpson da 13,63 y el método de Gauss (4 puntos) 13,60. Con ello se obtiene un valor de la HTU de 0,150 m.

#### Solución b.

Coeficiente de película de la fase metanólica,  $k_{MA}$ .

Valor medio: 3,09. Sección superior: 3,67. Sección inferior: 2,58.

#### Solución c.

La representación gráfica de  $\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)}$  en ordenadas y  $x$  en abscisas se da en la figura 118. El área entre límites vale 2,42 unidades. La regla de Simpson da  $N_A = 2,41$  y el método de Gauss (4 puntos)  $N_A = 2,43$ .

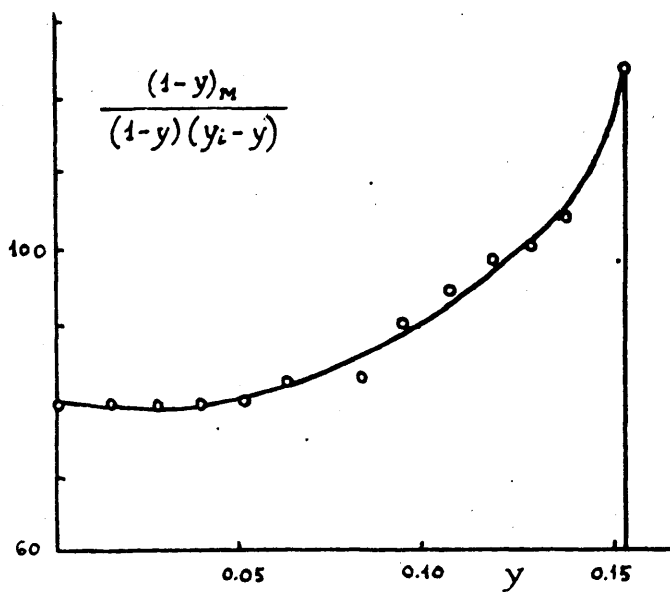


Figura 117.

Determinación de  $N_M$ .

Experiencia n° 3.

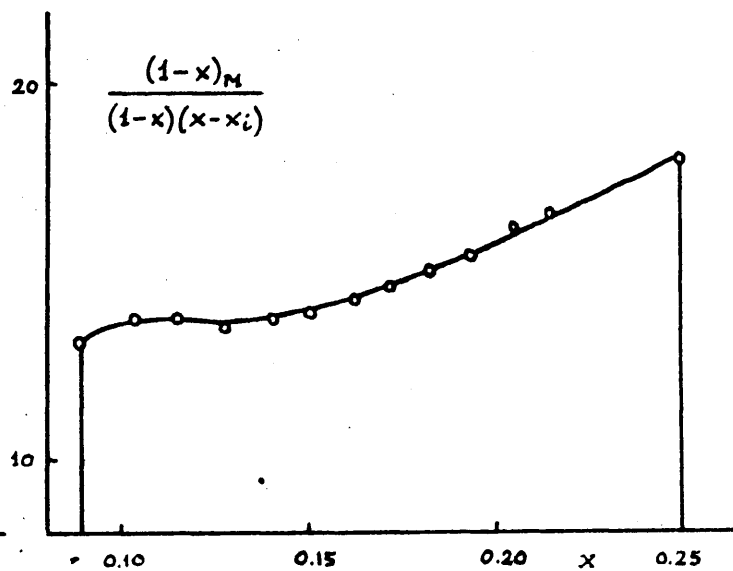


Figura 118.

Determinación de  $N_A$ .

Experiencia n° 3.

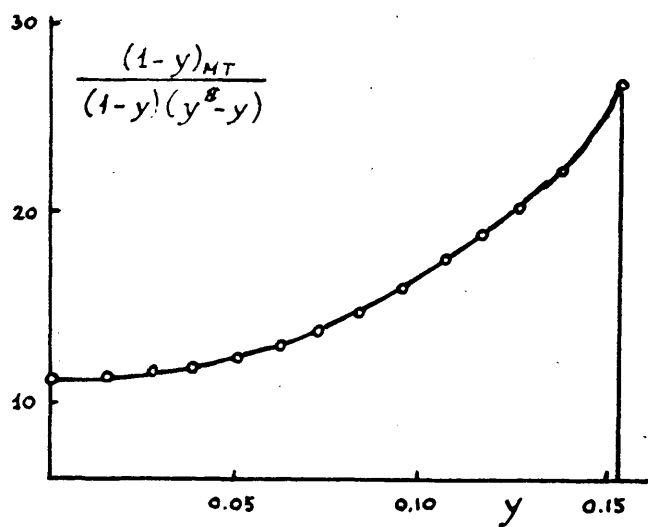


Figura 119.

Determinación de  $N_{MT}$ .

Experiencia n° 3.

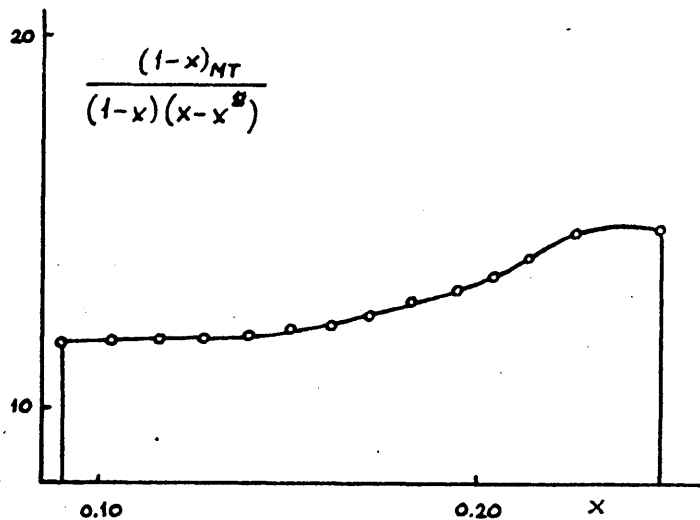


Figura 120.

Determinación de  $N_{AT}$ .

Experiencia n° 3.

La altura equivalente a una unidad de transmisión es  $HTU_A = 0,827$  m.

#### Solución d.

Coeficiente de película de la fase aceitosa,  $k_A$ .

Valor medio: 0,434 .Sección superior: 0,541 .Sección inferior 0,348.

#### Solución e.

El gráfico  $\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y^5-y)}$  / y se da en la figura 119. El área entre límites vale 2,37 unidades. La fórmula de Simpson da  $N_{MT} = 2,42$  y el método de Gauss (4 puntos)  $N_{MT} = 2,38$ .

Las fórmulas aproximadas [42 a] y [42 b] dan, respectivamente,  $N_{MT} = 1,89$  y  $N_{MT} = 1,78$ .

El valor de la HTU es  $HTU_{MT} = 0,884$  m.

A partir de los valores de las HTU individuales se hallan los siguientes: Valor medio de la  $HTU_{MT} = 0,939$  m. Sección superior 0,629 m y Sección inferior 1,197 m.

#### Solución f.

Coeficiente global de transmisión basado en la fase alcohólica,  $K_M$ . Valor medio: 0,568. Sección superior: 0,664 .Sección inferior: 0,477.

Los valores obtenidos a partir de la fórmula aproximada [43 a] son: Valor medio,  $K_M = 0,461$ . Sección superior 0,553. Sección inferior 0,301.

Usando la media logarítmica de concentraciones el valor de  $K_M$  es 0,628.

#### Solución g.

La gráfica  $\frac{(1-x)_{MT}}{(1-x)(x-x^5)}$  / x viene dada en la figura 120. El área entre límites vale 2,08 unidades. Por la fórmula de Simpson se halla 2,04 y Por el método de Gauss (4 puntos)  $N_{AT} = 2,08$ .

La fórmula aproximada [42] conduce a un valor  $N_{AT} = 1,83$ .

La HTU correspondiente es  $HTU_{AT} = 0,963$  m.

La fórmula [36] da el valor aproximado de la  $HTU_{AT}$ . Los valores

son: Medio 0,984 m. Sección superior 0,976 m. Sección inferior 0,904m

Solución h.

Coefficiente total para la fase aceitosa  $K_A$ .

Valor medio 0,499. Sección superior 0,550 . Sección inferior 0,370.

Valores aproximados deducidos de la fórmula [31]:

Valor medio 0,371. Sección superior 0,431 . Sección inferior 0,307,

y a partir de la media logarítmica  $K_A = 0,399$ .

Soluciones i y j.

$HETP_M = 0,712$  m.  $HETP_A = 0,855$  m.

EXPERIENCIA n° 4 .  
=====

Datos iniciales.

Composición del líquido aceitoso inicial: Ácidos grasos libres 29,0%

Metanol ..... 6,5%

Aceite neutro ..... 64,5%

Como disolvente se usó metanol puro. La temperatura osciló entre

22°C y 24°C. Densidades del aceite y el metanol 0,904 y 0,789 gr/cm<sup>3</sup> respectivamente.

Datos finales.

~~Composición~~ de las fases obtenidas.

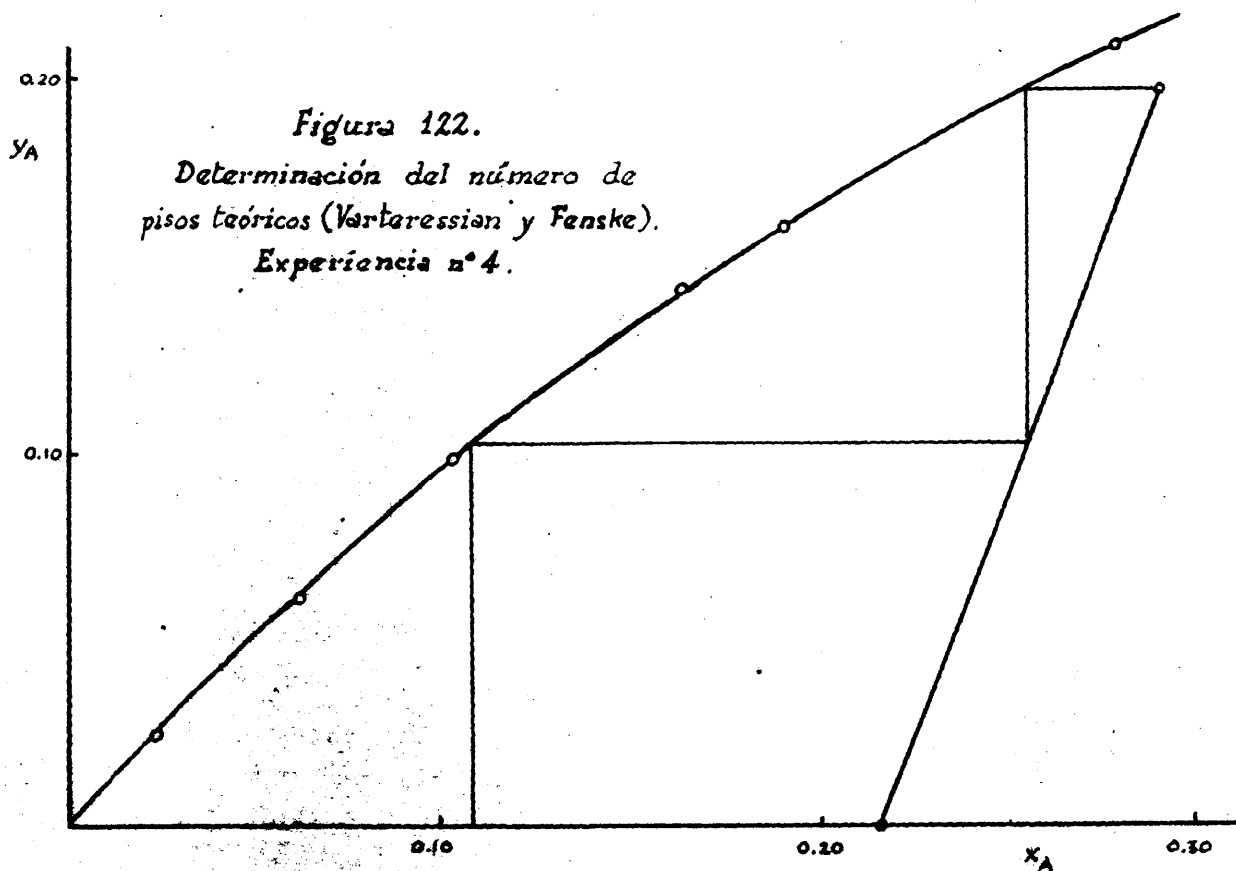
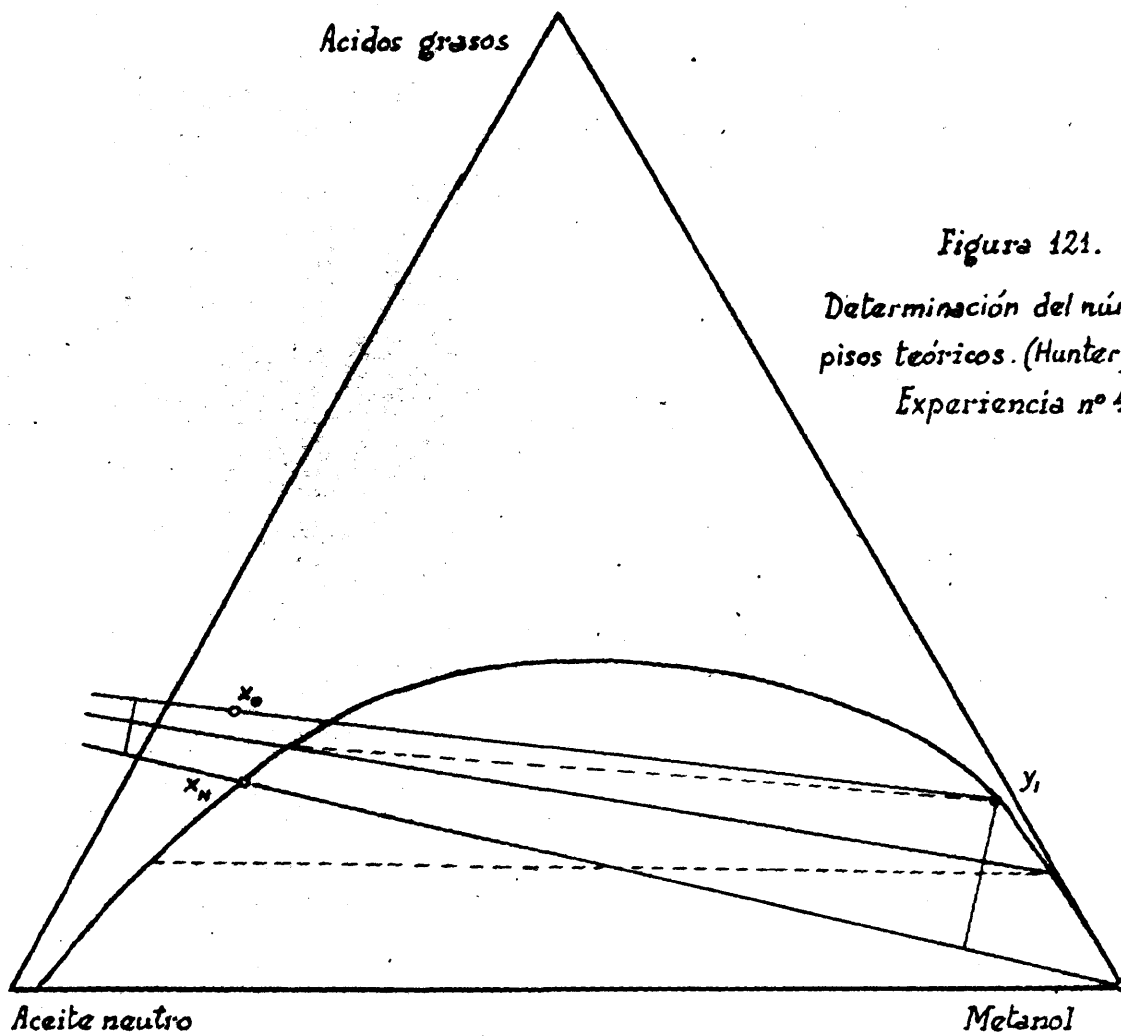
Composición.	Fase aceitosa	Fase alcohólica
Ácidos grasos libres ..	21,5 %	19,7 %
Metanol .....	11,0 %	78,4 %
Aceite neutro .....	67,5 %	1,9 %
Densidades en gr/cm <sup>3</sup>	0,890	0,818
Gastos en kg/hora	0,409	0,191

Cálculos estequiométricos.

Gastos iniciales en kg/h. Fase aceitosa: 0,435 . Fase alcohólica: 0,165.

Acidez inicial del aceite exento de disolvente  $[x_{OA}] = 31,0$  %

Riqueza en ácidos grasos del refinado  $[x_{NA}] = 24,18$  %



Riqueza en ácidos grasos del extracto  $[y_1]_A = 91,3 \%$ .

Rendimiento en aceite neutro  $\rho = 98,6 \%$ .

Peso de disolvente por kg de producto aceitoso inicial 0,379 kg.

#### Cálculos de difusión.

El cálculo gráfico del número de pisos teóricos en contracorriente discontinua indica que está comprendido entre uno y dos, como puede comprobarse en las figuras 121 y 122.

Suponiendo que la relación entre los coeficientes de película sigue siendo la misma, el valor de  $r$  es aproximadamente el mismo. La relación  $k_A/k_M$  vale 0,162. Las curvas de equilibrio y de operación se dan en la figura 123.

#### Solución a.

La gráfica  $\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)}$  /  $y$  se da en la figura 124. El área vale 12,70 unidades. A partir de la regla de Simpson se obtiene 14,89 y aplicando el método de Gauss (4 puntos)  $N_M = 12,36$ .

El valor de la altura equivalente a una unidad de transmisión es  $HTU_M = 0,157$  m.

#### Solución b.

Coeficiente de película de la fase metanólica,  $k_M$ .

Valor medio 2,55. Sección superior 3,00. Sección inferior 2,18.

#### Solución c.

El gráfico  $\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)}$  /  $x$  se da en la figura 125. El área entre límites vale 0,89 unidades. Por la regla de Simpson se obtiene  $N_A = 0,97$  y por el método de Gauss (4 puntos)  $N_A = 0,850$ .

Así pues,  $HTU_A = 2,247$  m.

#### Solución d.

Coeficientes de película de la fase aceitosa,  $k_A$ .

Valor medio 0,422. Sección superior 0,430. Sección inferior 0,378.

#### Solución e.

La representación gráfica  $\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y_1-y)}$  /  $y$  se da en la figura 126. El área entre límites vale 2,62 unidades. La fórmula de

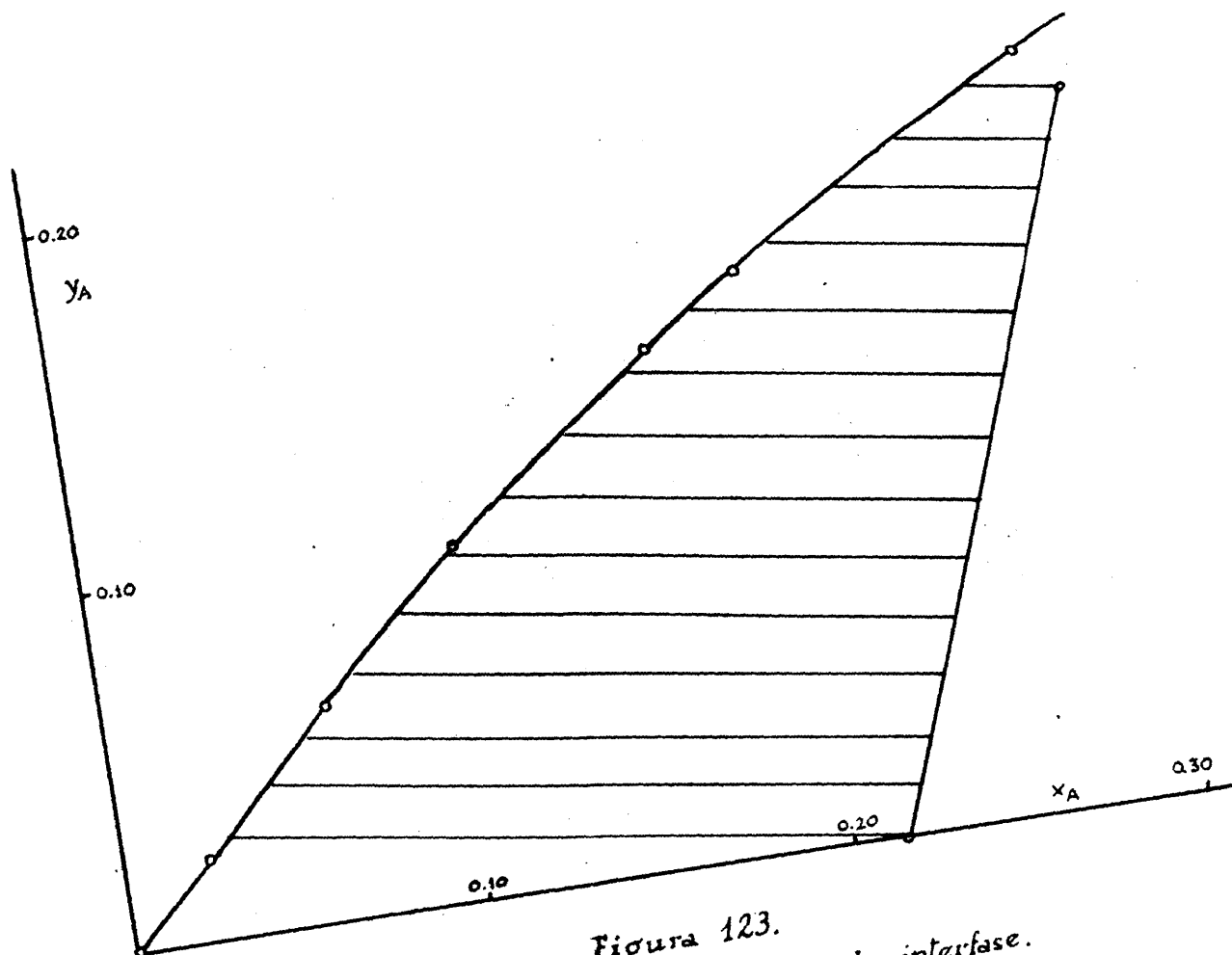


Figura 123.  
Obtención de las composiciones de la interfase.  
Experiencia nº 4.

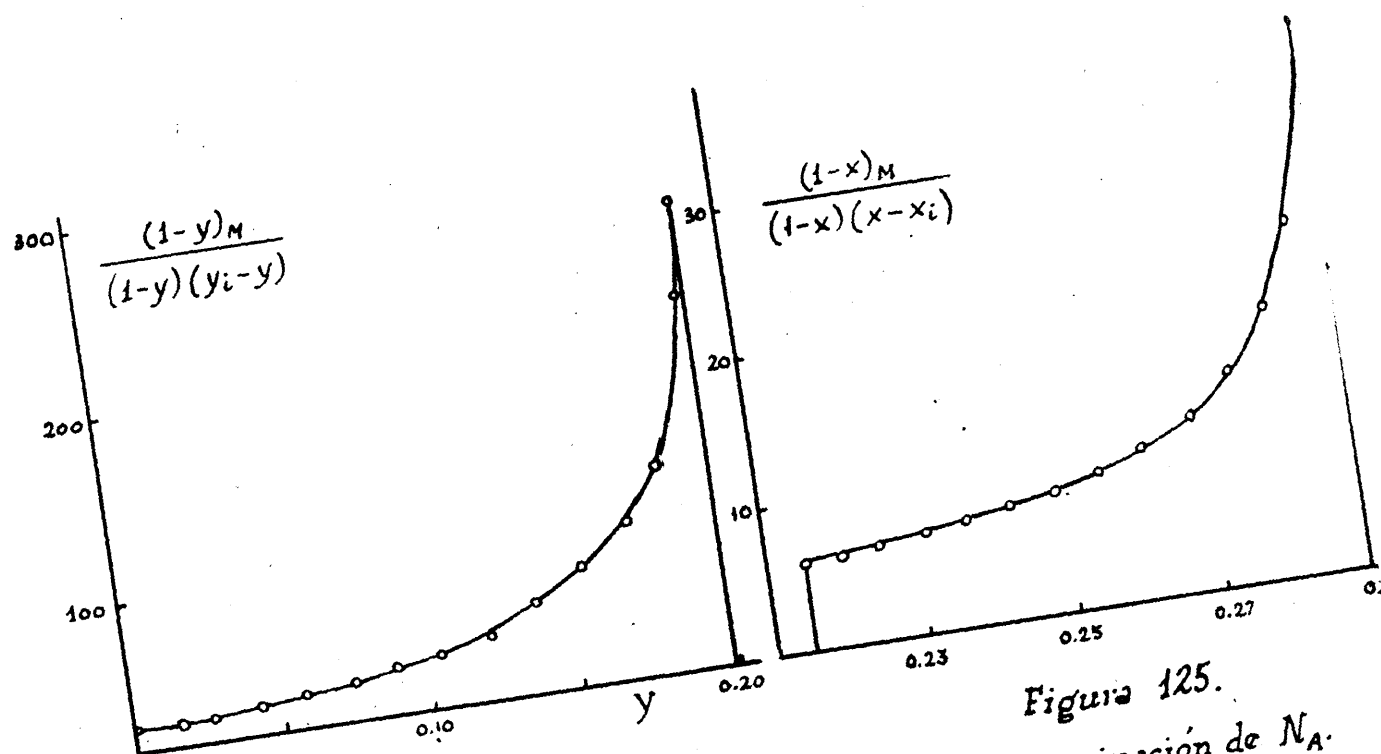


Figura 124.  
Determinación de  $N_M$ .  
Experiencia nº 4.

Figura 125.  
Determinación de  $N_A$ .  
Experiencia nº 4.



Simpson da  $N_{MT} = 3,20$  y el método de Gauss (4 puntos)  $N_{MT} = 2,56$ .

La fórmula aproximada [42 a] da  $N_{MT} = 1,394$ .

El valor de la HTU es  $HTU_{MT} = 0,364$  m.

A partir de las HTU individuales se obtienen los valores Medio 0,876 m. Sección superior 0,680 m. Sección inferior 1,058 m.

#### Solución f.

Coefficiente global de transmisión basado en la fase alcohólica,  $K_M a$ . Valor medio 0,551. Sección superior 0,624. Sección inferior 0,486.

Los valores obtenidos a partir de la fórmula aproximada [43 a] son: Medio 0,437. Sección superior 0,649. Sección inferior 0,317.

Por medio de la media logarítmica de concentraciones,  $K_M a = 0,547$ , en gran concordancia con el valor hallado anteriormente.

#### Solución g.

La gráfica  $\frac{(1-x)_{MT}}{(1-x)(x-x^2)} / x$  se da en la figura 127. El área entre límites vale 0,678 unidades. Por la fórmula de Simpson se halla  $N_{AT} = 0,677$  y por el método de Gauss (4 puntos)  $N_{AT} = 0,682$ .

La fórmula aproximada [42] da  $N_{AT} = 0,588$ .

La HTU correspondiente vale  $HTU_{AT} = 2,950$  m.

La fórmula [36] da el valor aproximado a partir de las HTU individuales. Los resultados son: Valor medio 2,533 m. Sección superior 2,667 m. Sección inferior 2,476 m.

#### Solución h.

Coefficiente total de la fase aceitosa.  $K_A a$ .

Valor medio 0,134. Sección superior 0,160. Sección inferior 0,114.

Valores aproximados (fórmula [31])

Medio 0,350. Sección superior 0,376. Sección inferior 0,323.

A partir de la media logarítmica se obtiene  $K_A a = 0,342$ .

Las soluciones i y j no pueden ser halladas a no ser que se tomen aproximaciones. Estimando que hay 1,5 pisos teóricos se obtiene  $HETP_{total} = 1,30-1,40$  m.

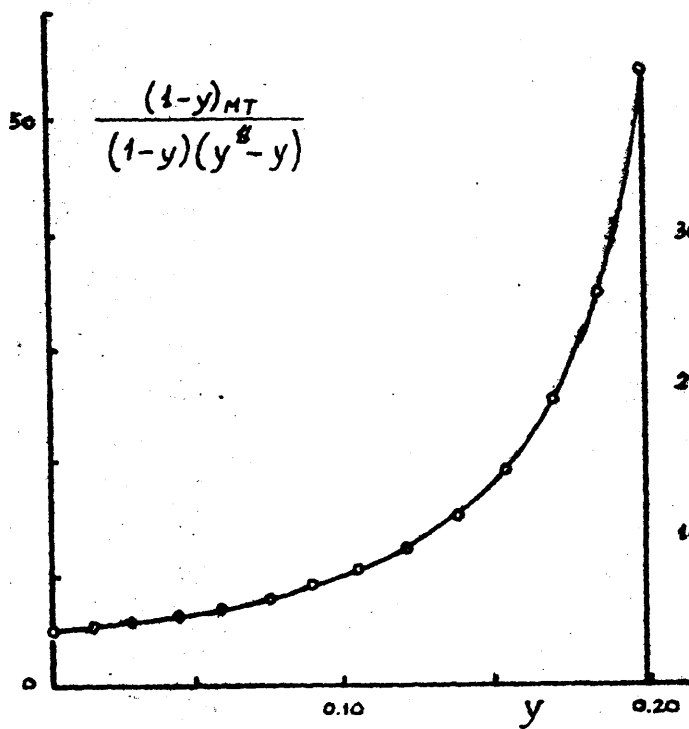


Figura 126.

Determinación de  $N_{NT}$ .  
Experiencia n° 4.

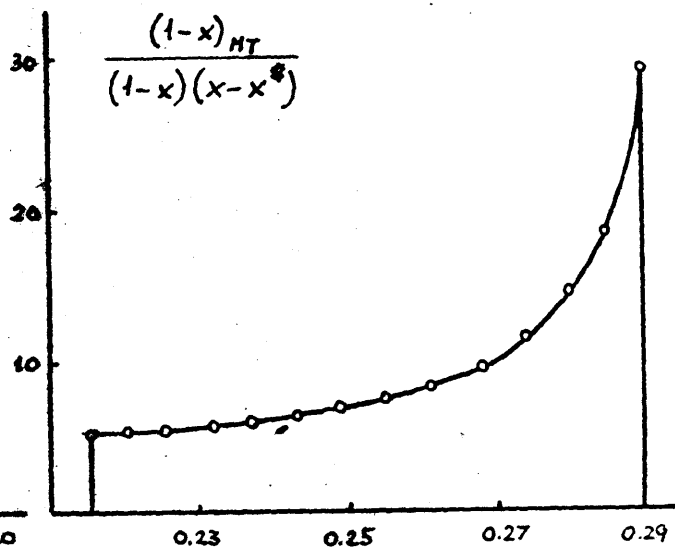


Figura 127.

Determinación de  $N_{AT}$ .  
Experiencia n° 4.

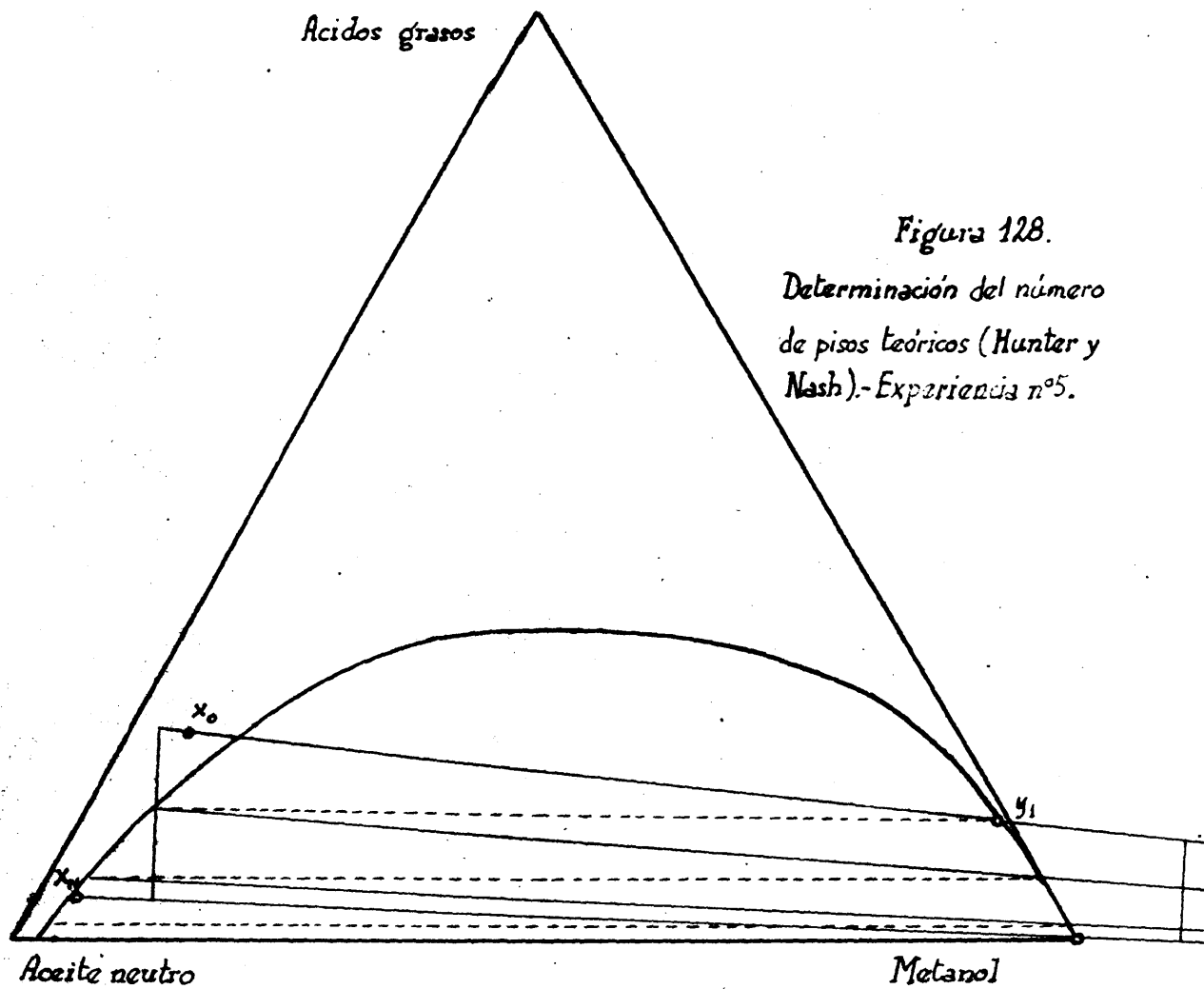


Figura 128.

Determinación del número  
de pisos teóricos (Hunter y  
Nash).- Experiencia n° 5.

## EXPERIENCIA nº 5.

=====

### Datos iniciales.

Composición del líquido aceitado inicial: Ácidos grasos libres 22,6%  
Metanol ..... 5,8%  
Aceite neutro ..... 71,6%

Como disolvente se usó metanol puro. La temperatura osciló entre 24°C y 26°C. Densidades del aceite y del metanol: 0,906 y 0,789 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

### Datos finales.

Características de las fases obtenidas.

	Fase aceitosa	Fase alcohólica
Composición. Ácidos grasos libres ..	4,4 %	13,0 %
Metanol .....	4,1 %	85,9 %
Aceite neutro .....	91,5 %	1,1 %
Densidades en gr/cm <sup>3</sup>	0,885	0,803
Gastos en kg/hora	0,311	0,604

### Cálculos estequiométricos.

Gastos iniciales en kg/h. - Fase aceitosa: 0,408. Fase alcohólica: 0,50

Acidez inicial del aceite exento de disolvente:  $[x_{OA}] = 24,0 \%$ .

Riqueza en ácidos grasos del refinado:  $[x_{NA}] = 4,59 \%$ .

Riqueza en ácidos grasos del extracto:  $[y_{1A}] = 92,3 \%$ .

Rendimiento en aceite neutro:  $\rho = 97,5 \%$ .

Peso de disolvente por kg de producto aceitoso inicial 1,243 kg:

### Cálculos de difusión.

El número de pisos teóricos obtenidos gráficamente suponiendo que la operación se ha llevado a cabo en contracorriente discontinua está comprendido entre 2 y 3 (figuras 128 y 129).

Ya que la relación entre los coeficientes de película puede considerarse que es la misma, la relación  $k_A/k_M$  vale 0,163. Las curvas de equilibrio y de operación se dan en la figura 130.

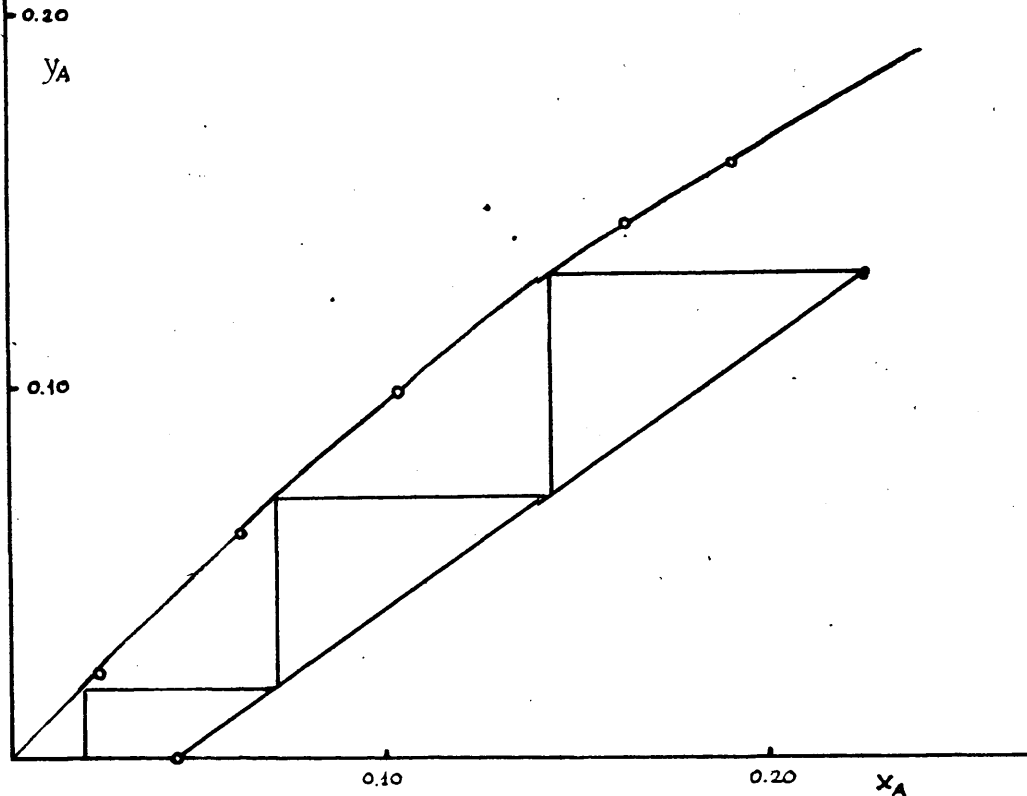


Figura 129.

Determinación del número de pisos teóricos  
(Varteressian y Fenske). - Experiencia n°5.

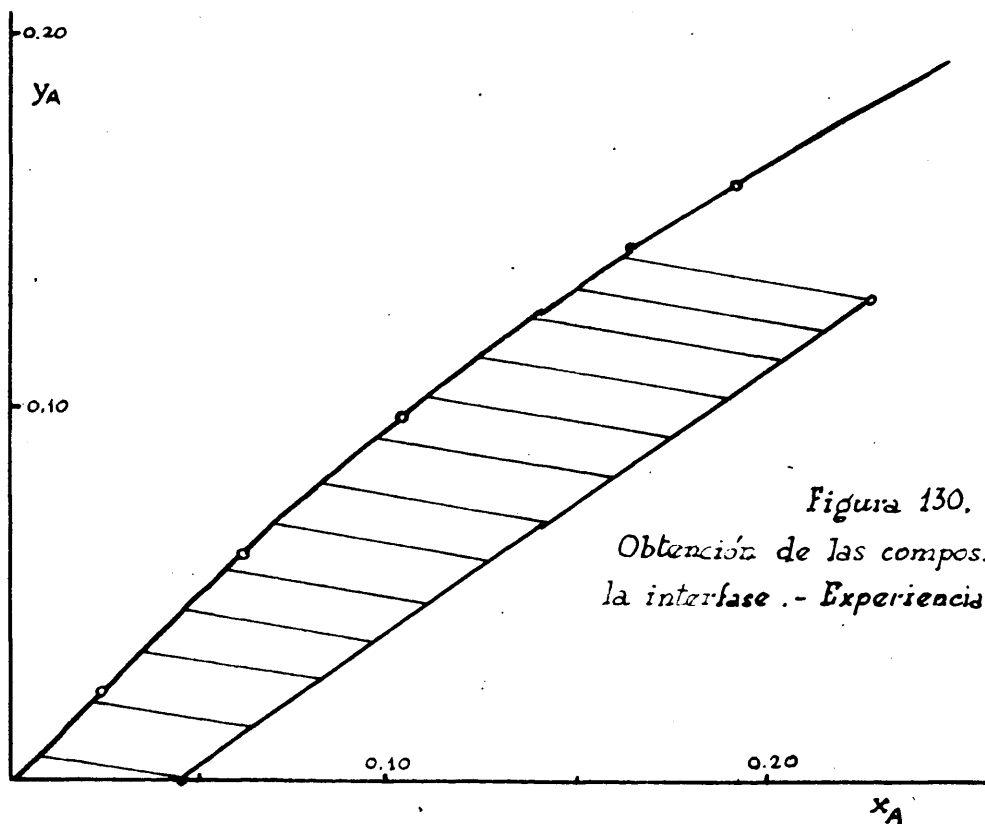


Figura 130.

Obtención de las composiciones de  
la interfase. - Experiencia n°5.

Solución a.

La gráfica  $\frac{(1-y)_M}{(1-y)(y_1-y)} / y$  se da en la figura 131. El área vale 14,2 unidades. Por la regla de Simpson se obtiene 14,38 y por el método de Gauss (4 puntos)  $N_{II} = 14,82$ .

De donde,  $HTU_M = 0,141$  m.

Solución b.

Coefficiente de película de la fase alcohólica,  $k_M a$ .

Valor medio: 8,66. Sección superior 10,02. Sección inferior 7,42.

Solución c.

La gráfica  $\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_1)} / x$  se da en la figura 132. La regla de Simpson da  $N_A = 3,39$  y el método de Gauss (4 puntos)  $N_A = 3,48$ . Gráficamente se obtiene 3,476.

La  $HTU_A$  vale 0,576 m.

Solución d.

Coefficiente de película para la fase aceitosa,  $k_A a$ .

Valor medio 1,280. Sección superior 1,572. Sección inferior 1,019.

Solución e.

La representación gráfica  $\frac{(1-y)_{MT}}{(1-y)(y_1-y)} / y$  se da en la figura 133. La regla de Simpson da  $N_{MT} = 2,36$ , el método de Gauss (4 puntos)  $N_{MT} = 2,37$  y gráficamente se obtiene 2,37.

La fórmula aproximada [42 a] da  $N_{MT} = 2,25$ .

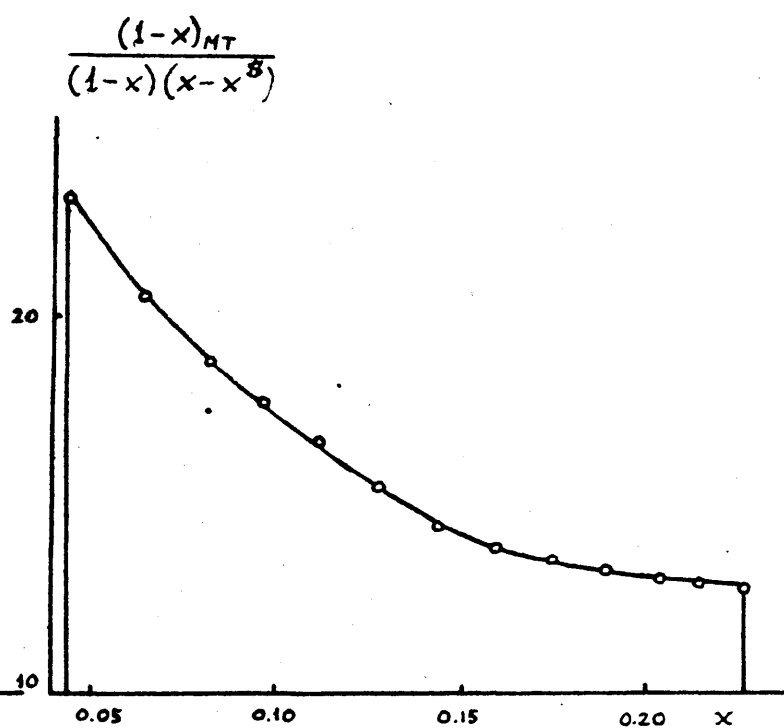
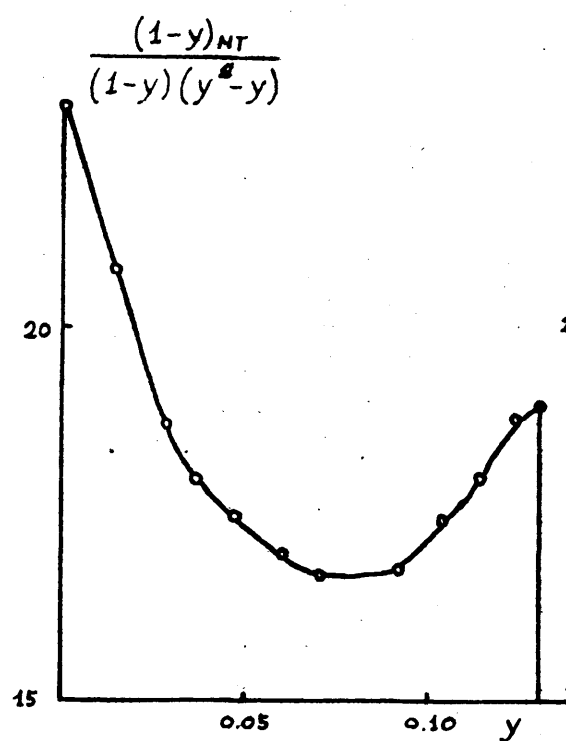
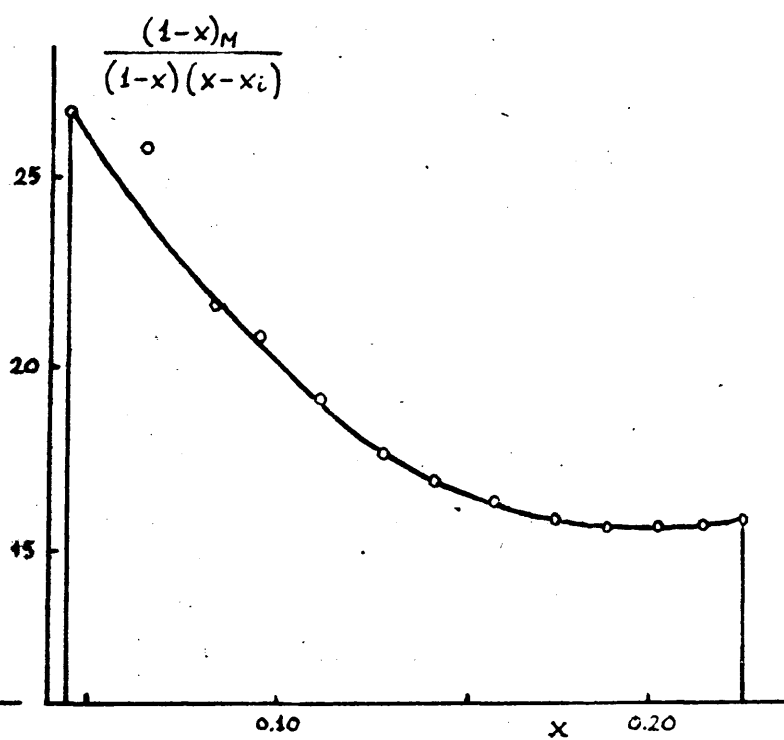
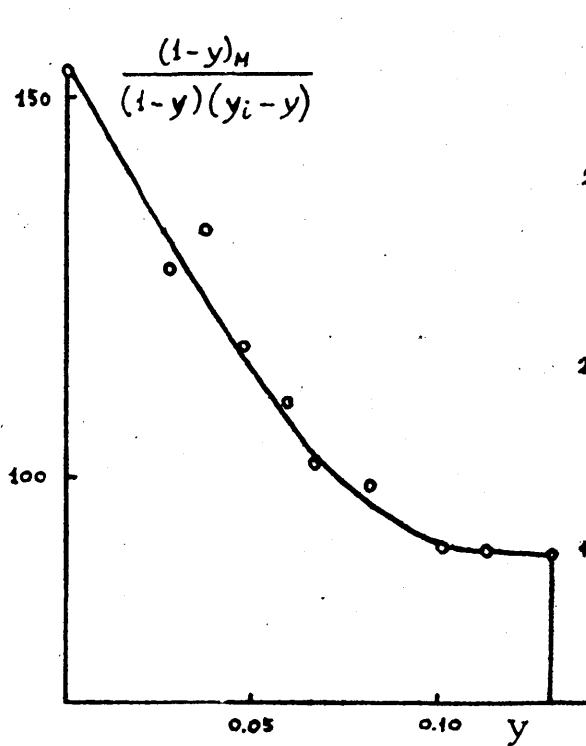
El valor de la  $HTU_{MT}$  es 0,844 m.

A partir de las  $HTU$  individuales se obtienen las siguientes  $HTU_{MT}$ . Valor medio 0,343 m. Sección superior 0,638 m. Sección inferior 1,096 m.

Solución f.

Coefficiente global de transmisión basado en la fase alcohólica,  $K_M a$ . Valor medio: 1,481. Sección superior: 1,710. Sección inferior 1,261.

A partir de los coeficientes de película (fórmula [31 a])  
Valor medio  $K_M a = 1,351$ . Sección superior: 2,638. Sección inferior:



0,882. Usando la media logarítmica se obtiene  $K_{MA} = 1,70$ .

#### Solución g.

La gráfica  $\frac{(1-x)_{MT}}{(1-x)(x-x^S)} / x$  se da en la figura 134. La regla de Simpson da  $N_{AT} = 2,94$  y el método de Gauss (4 puntos)  $N_{AT} = 2,94$ . Gráficamente se obtiene  $N_{AT} = 2,928$ . La  $HTU_{AT}$  vale 0,681 m.

Los valores aproximados, dados por la fórmula [42], son:

Medio: 0,691 m. Sección superior: 0,744 m. Sección inferior: 0,662 m.

#### Solución h.

Coefficiente global para la fase aceitosa,  $K_A$ .

Valor medio: 1,648. Sección superior: 1,942. Sección inferior: 1,392.

Valores aproximados (fórmula [31]):

Medio: 1,081. Sección superior: 1,238. Sección inferior: 0,898.

Obtenido a partir de la media logarítmica:  $K_A = 1,172$ .

#### Soluciones i y j.

$HTP_M = 0,884$  m.  $HTP_A = 0,371$  m.

### RESUMEN GENERAL.

=====

#### Cálculos estequiométricos.

Expe- riencia	Gastos en kg/hora					
	$H_0$	$H_N$	L	$L_1$	$\frac{H_0}{L}$	%
1	0,280	0,210	0,224	0,294	1,250	97,2
2	0,088	0,069	0,096	0,115	0,907	99,7
3	0,195	0,151	0,188	0,232	1,038	98,3
4	0,435	0,409	0,165	0,191	2,637	98,6
5	0,408	0,311	0,507	0,604	0,804	97,5

#### Composiciones en %.

	$x_{cA}$	$x_{NA}$	$y_{1A}$	$x_{cA}$	$x_{NA}$	$y_{1A}$
1	25,0	7,37	18,49	27,0	7,77	90,7
2	25,0	9,1	13,8	27,0	9,57	97,3
3	25,0	8,9	15,3	27,0	9,39	92,8

4	29,0	21,5	19,7	31,0	24,18	91,3
5	22,6	4,4	13,0	24,0	4,59	92,3

### Cálculos de difusión.

#### Fase metanólica.

#### Valores de película.

Experiencia	$N_M$	$HTU_M$	medio	$K_{Ma}$ S. Superior	S. inferior
1	20,05	0,077	7,60	9,38	6,03
2	10,07	0,198	1,168	1,339	1,057
3	13,30	0,150	3,09	3,67	2,58
4	12,70	0,157	2,55	3,00	2,18
5	14,2	0,141	8,66	10,02	7,42

#### Valores totales.

	$N_{MT}$	$HTU_{MT}$	Medio	$K_{Ma}$ S. sup.	S. inf.	$HETS_M$
1	4,78	0,419	1,346	1,731	1,141	0,423
2	1,76	1,137	0,212	0,244	0,131	0,889
3	2,42	0,844	0,568	0,664	0,477	0,712
4	2,62	0,764	0,551	0,624	0,486	-
5	2,37	0,844	1,481	1,710	1,261	0,884

#### Fase aceitosa.

#### Valores de película.

1	$N_A$	$HTU_A$	medio	$K_{Aa}$ S. superior	S. inferior
1	4,20	0,477	1,084	1,389	0,829
2	2,02	0,991	0,166	0,199	0,133
3	2,42	0,827	0,434	0,541	0,348
4	0,89	2,247	0,422	0,480	0,378
5	3,476	0,576	1,280	1,572	1,019

#### Valores totales

	$N_{AT}$	$HTU_{AT}$	medio	$K_{Aa}$ S. sup.	S. inf.	$HETP_A$
1	3,36	0,521	0,856	0,992	0,702	0,602



2	1,70	1,177	0,1346	0,220	0,154	0,923
3	2,08	0,963	0,499	0,550	0,370	0,855
4	0,678	2,950	0,134	0,160	0,114	+
5	2,928	0,681	1,648	1,942	1,392	0,371

#### Resultados gráficos.

Experiencias	1	2	3	4	5
Número de pisos teóricos. Según Hunter..	3-4	1-2	2	1-2	2-3
Según Varteressian...	4	1-2	2	1-2	2-3

#### Discusión de los resultados.

La desacidificación de los aceites de pescado se logra fácilmente y con buenos rendimientos en aceite neutro según puede observarse en las tablas anteriores.

A fin de hallar una relación entre los resultados obtenidos y los gastos de las fases respectivas, se ha representado gráficamente, de una parte  $\Delta y/L$  siendo  $\Delta y = y_{1A} - y_{0A} = y_{1A}$  ya que en los casos estudiados  $y_{0A} = 0$ , y de otra  $\Delta y / \left( \frac{H_A}{L} \right)$  observándose que, mientras en el primer caso no puede llegarse a una conclusión definitiva, en el segundo, al aumentar la relación aceite/metanol, crece la concentración de ácidos grasos libres en el extracto (figura 135). Si se hace lo mismo con  $\Delta x = x_{0A} - x_{1A}$  (figura 136) resulta que, aunque con ligeras separaciones, al aumentar  $H/L$ , disminuye

$\Delta x$ . Es notable observar que la curva  $\rho / \left( \frac{H}{L} \right)$ , representada también en dicha figura, sigue una marcha totalmente opuesta a la anterior.

Es interesante hacer notar que las composiciones de las fases obtenidas coinciden con los puntos de la isoterma dentro del límite de error que ya se calculó. Ya que no se trabaja exactamente a 25°C que es la temperatura a que se determinó el diagrama ácidos grasos-aceite neutro-metanol para el aceite de hígado de

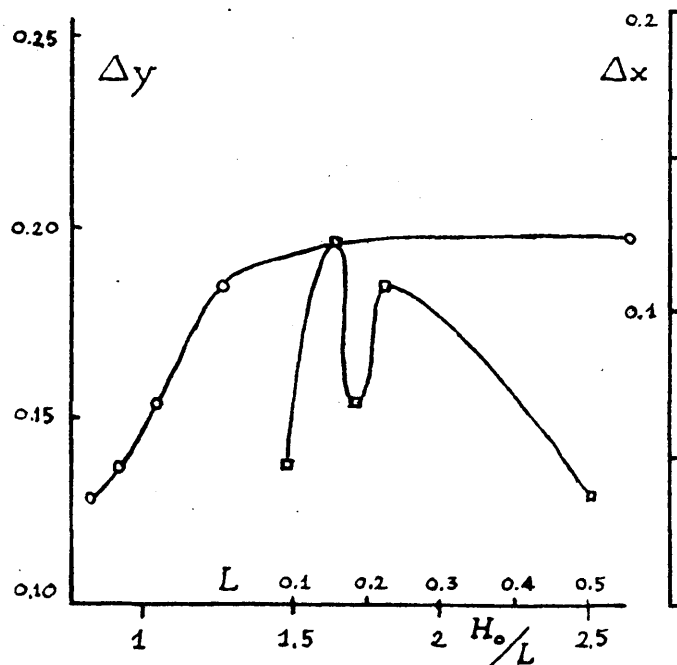


Figura 135.

Relación entre  $\Delta y = y_{1A} - y_{0A}$  y el gasto de disolvente  $L$  (—□—) y entre  $\Delta y$  y  $H_0/L$  (—○—).

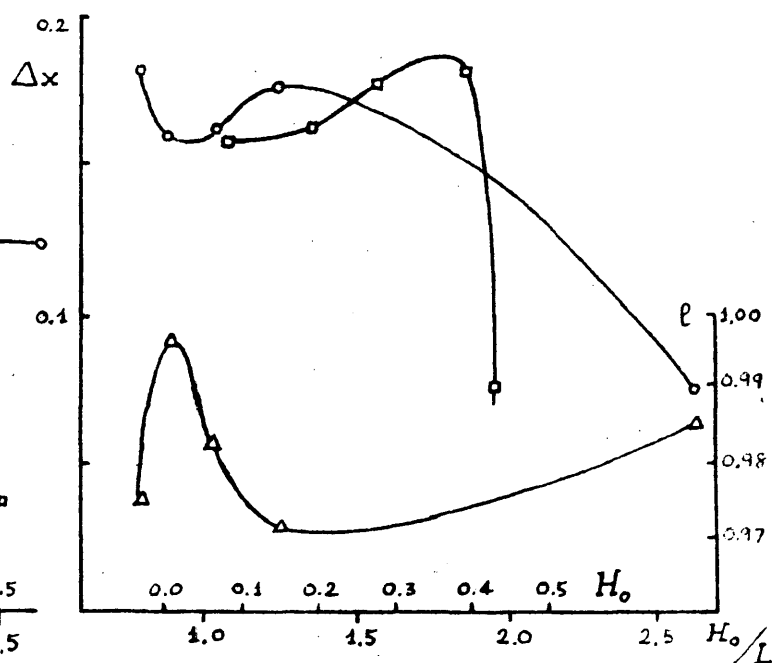


Figura 136.

Relación entre  $\Delta x = x_{0A} - x_{NA}$  y el gasto de aceite  $H_0$  (—□—) y entre  $\Delta x$  y  $H_0/L$  (—○—). Variación del rendimiento  $\rho$  con  $H_0/L$  (—△—).

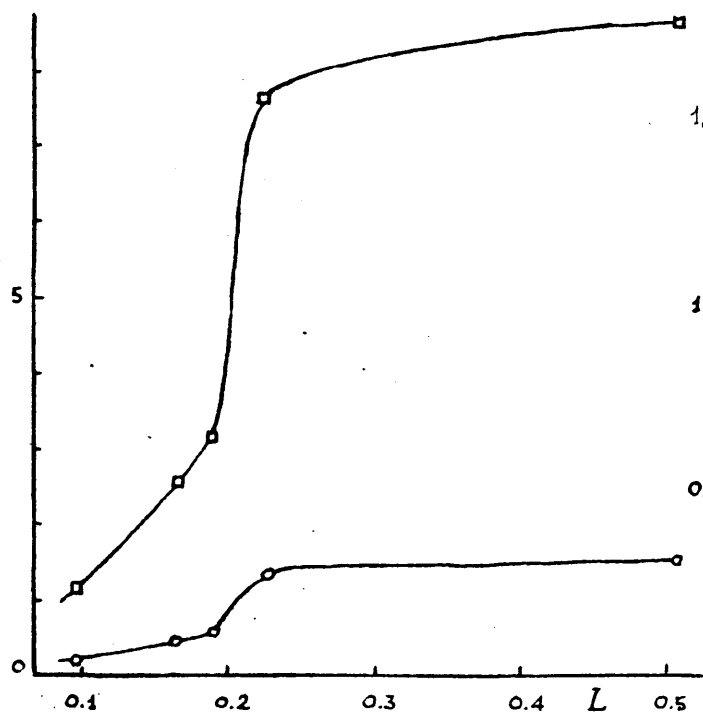


Figura 137.

Relación entre el coeficiente de película de la fase alcoholica  $k_{NA}$  (—○—) y el coeficiente total  $K_{NA}$  (—□—) y el gasto de disolvente  $L$ .

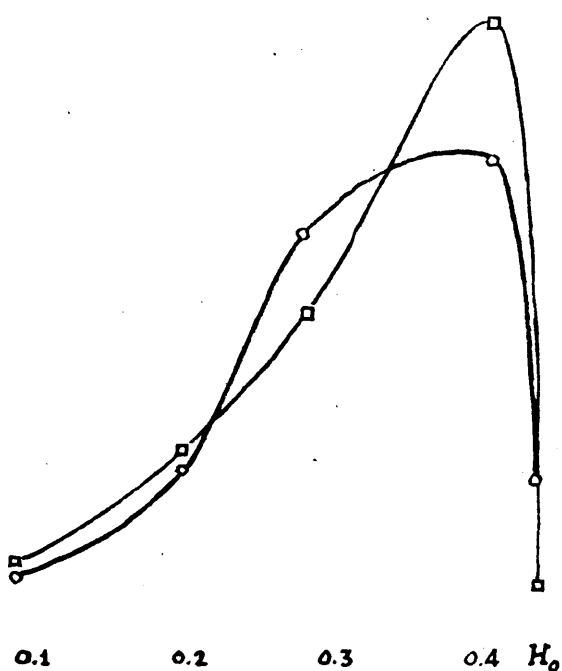


Figura 138.

Variación con el gasto de aceite  $H_0$  del coeficiente de película de la fase aceitosa  $k_A$  (—○—) y del coeficiente total correspondiente  $K_A$  (—□—).

merluza, los resultados son más dignos de ser tenidos en cuenta. Estos resultados, análogos a los obtenidos en otros sistemas por otros investigadores, conducen a la importante consecuencia de que pueden aplicarse a los métodos continuos los métodos de cálculo desarrollados para los continuos, y que el rendimiento en aceite neutro y el consumo de disolvente pueden ser obtenidos directamente del diagrama correspondiente.

Se vió al tratar de la teoría de las torres de extracción que el coeficiente de película venía dado por  $k = \frac{D}{B'(1-x)_M}$  y que siendo el espesor de película inversamente proporcional al gasto de la fase respectiva, es decir,  $B' \sim \frac{1}{H}$ , se obtiene finalmente  $k = \frac{D H}{(1-x)_M}$ . Por tratarse del mismo sistema y de la misma temperatura,  $D$  es constante y ya que  $(1-x)_M$  lo es casi a lo largo de la columna,  $k \sim H$ . En las experiencias, lo que se obtiene es  $k_a$  y en las figuras 137 y 138 se representan estos coeficientes en función de los gastos correspondientes; no parece existir una relación sencilla entre ellos.

Como se vió anteriormente, la superficie de transmisión, a igualdad de otras condiciones, depende solo de los gastos de ambas fases, por lo que puede escribirse que  $k_a = f(H, L)$ . Por ello parece lógico ver si existe una relación entre  $k_a$  y  $H/L$  que es la forma más sencilla de unir las variables entre sí. La gráfica  $k_a / \left(\frac{H}{L}\right)$  para las dos coeficientes de película se da en la figura 139. No se cumple ninguna ecuación sencilla que relacione los datos obtenidos.

Los coeficientes globales pueden ser deducidos a partir de las unidades de transmisión o directamente, tomando la media logarítmica de los potenciales de concentración. En ambos casos, y suponiendo que los potenciales de concentración no varían mucho a lo largo de la columna, dichos coeficientes dependen del gasto de la fase respectiva. La representación se ha hecho en las figu-

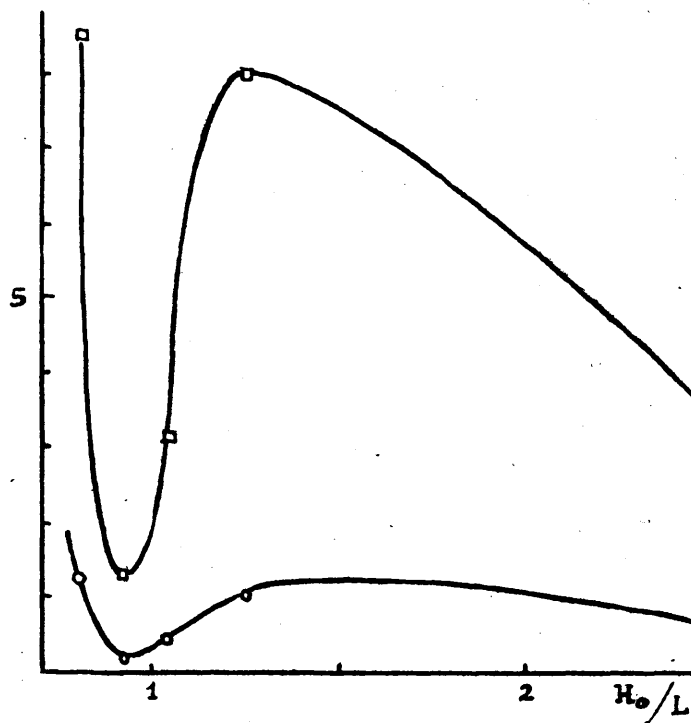


Figura 139.

Variación de los coeficientes de película  $k_{Ma}$  (—□—) y  $k_{Aa}$  (—○—) con la relación de gastos  $H_o/L$ .

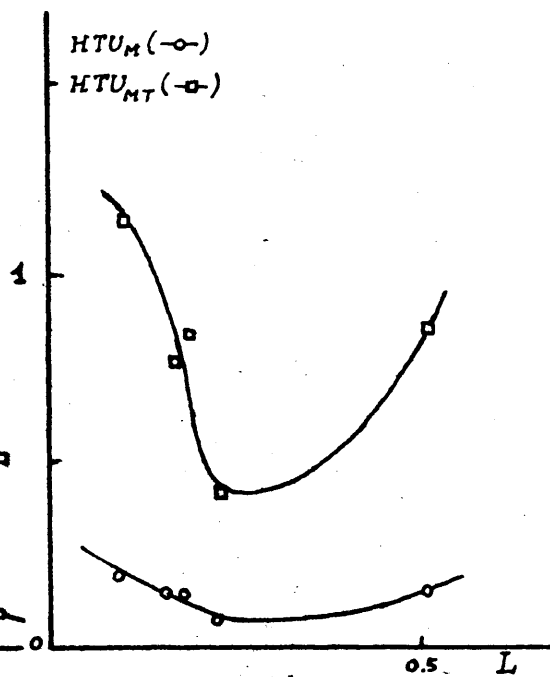


Figura 141.

Relación entre las HTU de película y total basadas en la fase alcohólica y el gasto de disolvente.

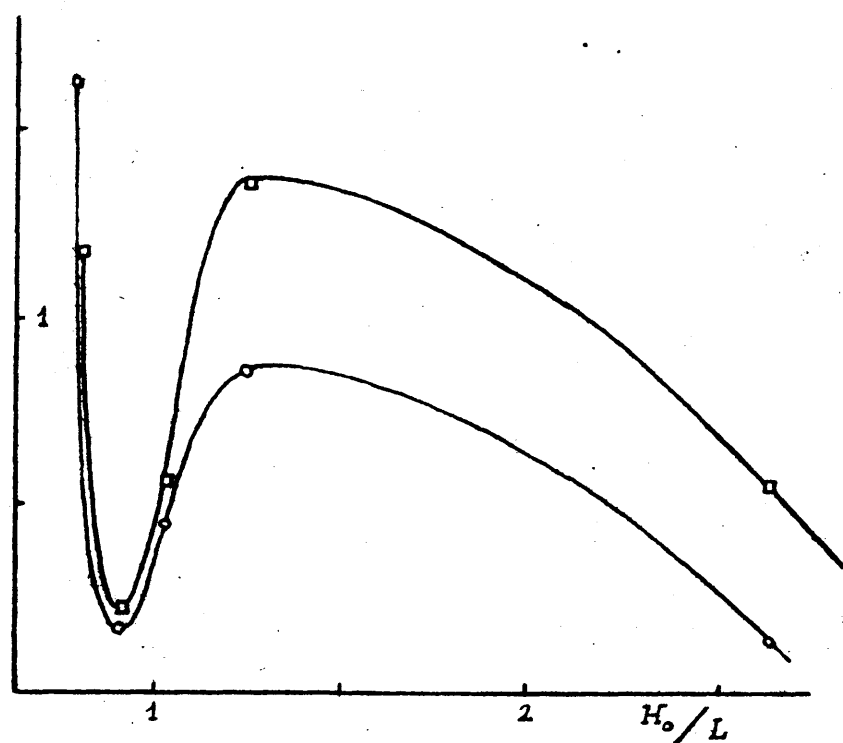


Figura 140.

Variación de los coeficientes totales con la relación  $H_o/L$ . —  $K_{Ma}$  (—□—), —  $K_{Aa}$  (—○—).

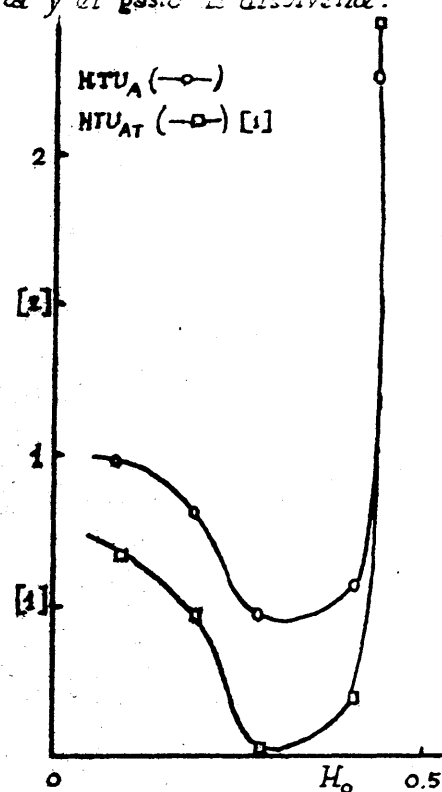


Figura 142.

Relación entre las HTU de película y total para la fase aceitosa y el gasto de aceite.

ras 137 y 138, conjuntamente con los coeficientes de película, y en ellas puede observarse que tampoco hay ninguna relación sencilla entre los coeficientes totales y los gastos correspondientes. La gráfica  $K \left( \frac{H}{L} \right)$  (figura 140) demuestra que tampoco la hay entre dichos coeficientes y la relación de gastos.

Los valores de las alturas equivalentes a una unidad de transmisión para las dos fases, en función de los gastos respectivos, se dan en las figuras 141 y 142. No hay ecuación sencilla que relacione ambas variables. En el caso de la fase alcohólica se obtiene una curva muy aplanada. Los mismos valores, expresados en función de la relación  $H/L$ , se dan en la figura 143. Para la  $HTU_{MT}$  se obtiene una línea casi recta, mientras que para la de la fase aceitosa es típica la curva de bucle que aparece en casi todas las representaciones de estas experiencias.

Las  $HTU$  totales se ponen en función de los gastos correspondientes en las figuras 141 y 142. En el caso de la basada en la fase aceitosa, la curva es muy parecida a la de la  $HTU$  individual. Las curvas representativas de estas  $HTU$  totales en función de la relación de gastos (figura 144) son del tipo general antes citado.

Las alturas equivalentes a un piso teórico, puestas en función de los gastos respectivos, se dan en la figura 145, en la que puede observarse que la  $HETP_A$  varía casi linealmente con  $H_0$ . En cambio, en función de la relación  $H_0/L$  no se cumple ninguna relación sencilla (figura 146).

Puede deducirse, por tanto, que no existe una relación sencilla entre los gastos de ambas fases y alguna de las características de difusión de la torre. Esta conclusión está de acuerdo con muchos de los datos existentes en la bibliografía. Así, Demo y Ewing (63) en que no ya para una misma relación sino para unos mismos gastos se obtienen resultados diferentes y con los de Elgin y Browning (64), si bien estos están dados para una torre de lluvia.

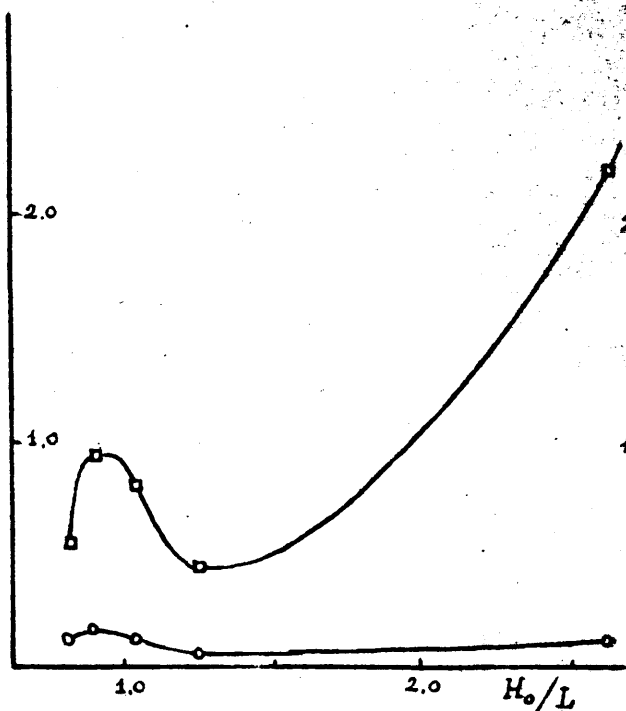


Figura 143.

Variación de las HTU individuales con la relación de gastos. -  $HTU_M$  (—○—).  $HTU_A$  (—□—).

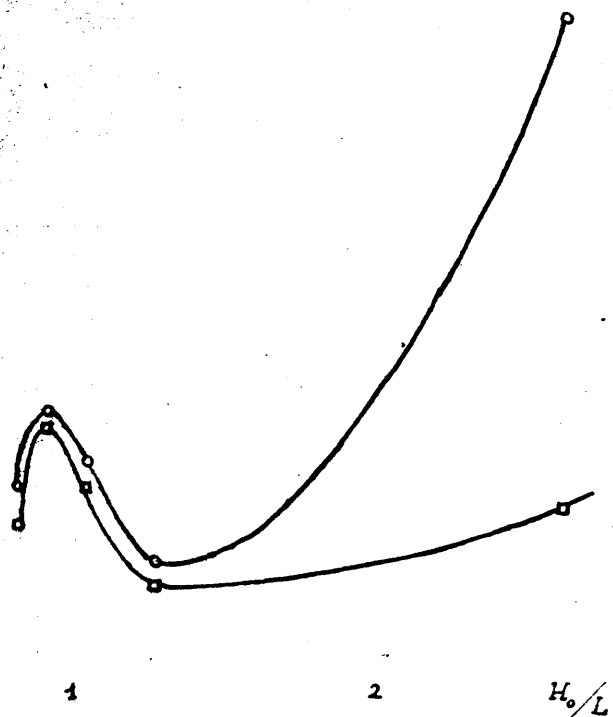


Figura 144.

Variación de las HTU totales con la relación de gastos. -  $HTU_{MT}$  (—□—).  $HTU_{AT}$  (—○—).

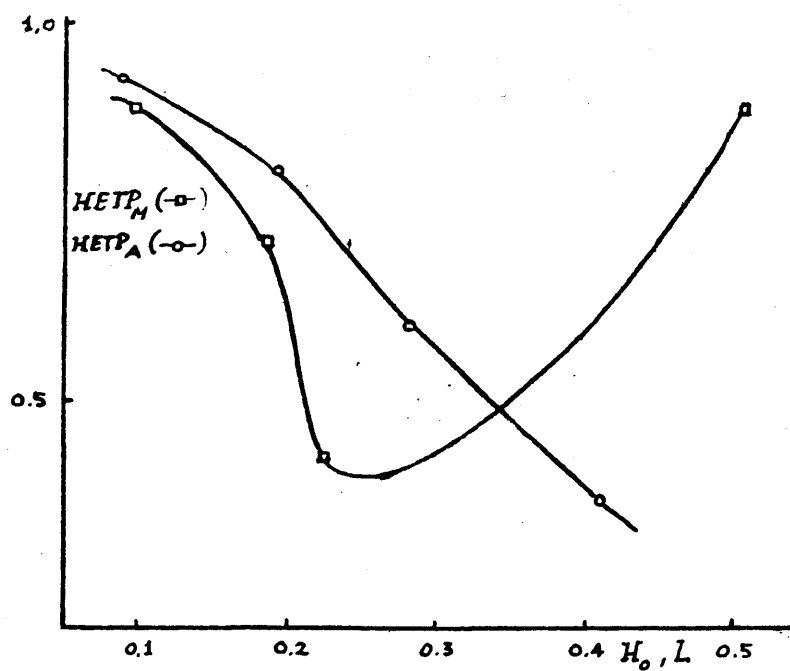


Figura 145.

Relación de las HETP con los gastos de las fases respectivas.  $(HETP_M / L)$   $(HETP_A / H_o)$ .

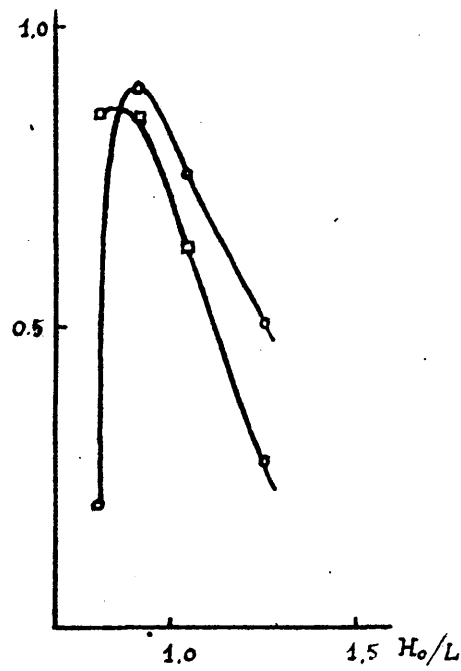


Figura 146.

Variación de las HETP con la relación de gastos.  $HETP_M$  (—□—).  $HETP_A$  (—○—).

Elgin y Appel (65) en un estudio bastante detenido, calculan los coeficientes globales basados en la fase acuosa para la extracción de ácido benzoico entre tolueno y agua en una torre de relleno haciendo varias series de experiencias en cada una de las cuales se mantiene constante el gasto de tolueno, pudiéndose observar que dicho coeficiente, en algunas series, disminuye con el gasto de fase acuosa mientras que en otras es casi análogo y en otras aumenta. Resultados muy semejantes obtienen Sherwood, Evans y Longcor (66), tanto para los coeficientes globales de ambas fases como para los valores de la HTU.

En general, puede decirse que esta no existencia de una relación definida entre los gastos y las constantes de difusión, se debe a la gran variación de la superficie de transmisión con dichos gastos. El relleno actúa de una forma muy distinta cuando el gasto es pequeño y cuando es grande, lo cual debe reflejarse en los resultados; esto se ve aún aumentado por el gran tamaño del relleno respecto al diámetro interno de la torre que hace intervenir el llamado efecto de pared, sobre todo para gastos elevados.

De todas maneras, el orden de magnitud de los resultados coincide con el de los obtenidos en las experiencias antes citadas aunque los rellenos sean de distinta naturaleza y tamaño y aún se utilice una torre de lluvia, además de la diferencia fundamental de trabajar con sistemas distintos.

### Conclusiones.

1ª.- La teoría de las torres de extracción desarrollada en un principio para disolventes no miscibles, es aplicable a las disoluciones mas concentradas obteniéndose los resultados con un error menor del 10 %.

2ª.- Los métodos de cálculo utilizados en los métodos discontinuos son aplicables igualmente a los continuos y, por consiguiente, pueden fijarse de antemano para estos, todas sus caracte-

ísticas si se conoce alguna de sus constantes de difusión.

3ª.-Ya que los resultados conseguidos por ambos métodos pueden ser los mismos, la elección de uno u otro tendrá solamente una base económica.

4ª.-No existe una correlación sencilla entre los valores de las constantes de difusión, características de la torre de extracción para el sistema estudiado, y los gastos de fase utilizados.

5ª.-El orden de magnitud de las constantes de difusión ( $k_a, HTU; K_a, HETS$ ) coincide bastante bien con los valores existentes en la bibliografía para columnas de otras dimensiones y distinto relleno que trabajan con otros sistemas.

6ª.-El cálculo de los coeficientes de película y el de las HTU individuales presupone el conocimiento del valor del cociente de dichos coeficientes de película, por lo cual sus valores deben ser considerados como los menos aproximados a la realidad.

7ª.-Los coeficientes globales obtenidos a partir del número de unidades de transmisión, difieren algo, en general, de los obtenidos a partir de la media logarítmica de concentraciones, por lo cual deben preferirse aquellos y considerar a estos solo como una aproximación.

8ª.-Los valores de las HETP basadas en ambas películas no coinciden con los deducidos de los diagramas ternario y rectangular; la causa es preciso buscarla en la suposición hecha para la deducción de las fórmulas de las HETP de considerar despreciable la otra película.

9ª.-Deben considerarse como muy buenos los métodos basados en el cálculo de los coeficientes y HTU totales puesto que ello no implica ninguna premisa.

10ª.-Para hallar el número de unidades de transmisión, la aplicación del método de integración de Gauss se revela como muy buena, así como la substitución de la integral  $\int \frac{(1-x)_{MT} dx}{(1-x)(x-x^*)}$  por



$$\left( \frac{dx}{x-x^2} \right)$$

en que x engloba igualmente y, y el resto de los símbolos adquiere significación general.

## C A P I T U L O 15 .

=====

### EXTRACCION DEL INSAPONIFICABLE.

En este caso, el objeto del tratamiento es distinto al de la desacidificación. Mientras que en aquel se trataba de conseguir el máximo rendimiento en aceite neutro, aquí se trata de obtener el insaponificable en el mayor grado de pureza posible, lo cual implica trabajar siempre en el máximo de la curva de selectividad.

Ya se dijo anteriormente que cuando el componente a extraer es totalmente miscible con el disolvente, no puede ser obtenido absolutamente puro y que, en cambio, si es solo parcialmente miscible puede serlo en el grado de pureza que se desee, lo que depende de las condiciones que se usen.

A causa de que los aceites contienen corrientemente poco insaponificable, aún con un número infinito de estados, no se lograría mas que un extracto en equilibrio con la alimentación o sea, de muy baja concentración, por lo cual el uso del reflujo es imprescindible.

En el caso del aceite de hígado de bacalao, cuyo contenido en insaponificable suele ser del 1 %, las extracciones múltiple y en contracorriente conducirían a un valor de la concentración en el extracto muy bajo. Con objeto de ver como se realiza el cálculo completo de la extracción con reflujo y los resultados que se consiguen, se va a resolver el siguiente problema: En la columna de extracción, aislada convenientemente, entran 20 kg/hora de un aceite de hígado de bacalao de composición 1,0 % de insaponificable y el resto aceite neutro, a 20°C, temperatura que se mantiene en toda la columna. Se desea obtener un producto que contenga aproximadamente 40 % de insaponificable y dejar el aceite con un contenido del 0,1 %. La extracción se realiza por medio de metanol.

Partiendo de una composición final, 39 % de insaponificable

y el resto aceite neutro, el producto extraído que se obtiene en la parte superior de la columna tiene una composición 27,1 % de insaponificable, 42,4 % de aceite neutro y 30,5 % de metanol. La capa del extracto correspondiente a esta concentración tiene una composición 11,5 % de insaponificable, 18,0 % de aceite neutro y 70,5 % de metanol.

El refinado que se obtiene en la parte inferior contiene 0,1 % de insaponificable, 87,9 % de aceite neutro y 12,0 % de metanol, que corresponde a un aceite con un 0,11 % de insaponificable. La mezcla que se devuelve a la columna y que se obtiene agregando metanol a la anterior tiene la composición siguiente: 0,001 % de insaponificable, 0,889 % de aceite neutro y 99,1 % de metanol.

La representación esquemática de la columna junto con las composiciones antes dadas aparece en la figura 147.

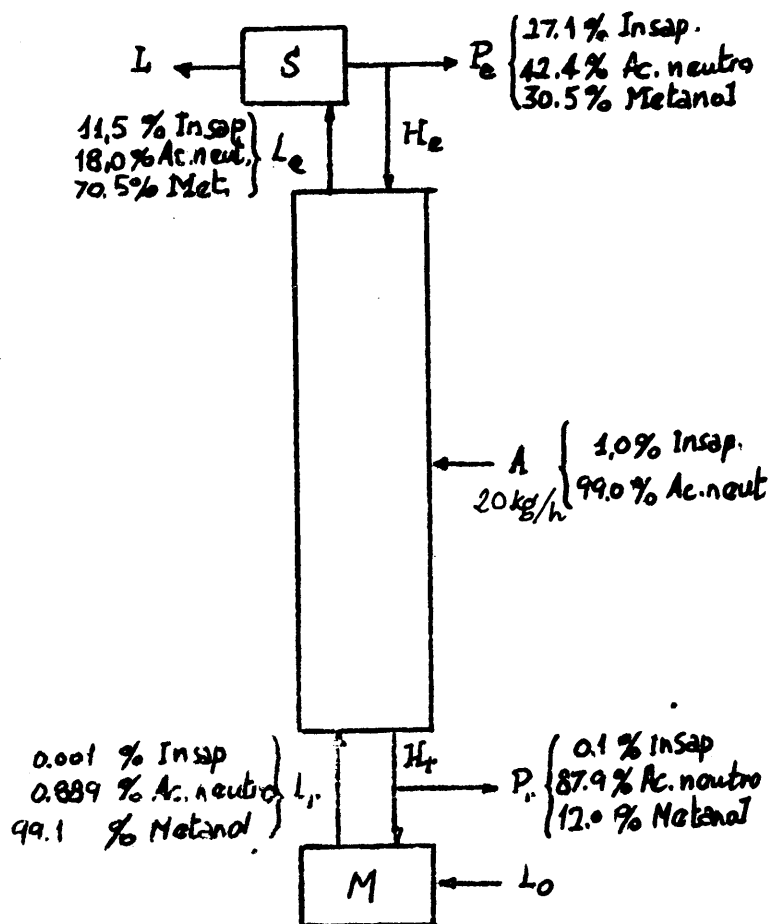


Figura 147.

A partir de las fórmulas que se dan en el Capítulo 12, pág. 122 y siguientes, se hallan los valores de  $P_e$  y  $P_r$ , que resultan ser:

$$P_e = 0,657 \text{ kg/hora}$$

$$P_r = 22,1 \text{ kg/hora.}$$

Suponiendo que la relación de reflujo en la sección de enriquecimiento, definida por  $H_e/P_e$ , sea igual a 5, se halla inmediatamente que

$$H_e = 3,285 \text{ kg/hora.}$$

Sucesivamente se encuentran los valores de  $L_e$ ,  $L$  y  $L_o$  que son, respectivamente, 9,30 ; 3,56 y 8,12, todos ellos expresados en kg/H.  $H_r$  y  $L_r$  valen 22,18 y 8,2 kg/h.

Es decir, resumiendo, que a partir de 20 kg/h de un aceite que contiene 1,0 % de insaponificable se obtienen, también por hora, 0,45 kg de un producto que contiene 39,0 % de insaponificable y 19,55 kg de un aceite cuyo contenido es 0,11 % necesitando 8,12 kg por hora de metanol, que pueden ser recuperados después.

Suponiendo que el disolvente que se obtiene en el separador S vuelve al mezclador M, formando parte de  $L_o$ , solamente hay que introducir por hora 2,76 kg de metanol. Esta cantidad es la que contienen los dos productos que salen de la columna y puede ser recuperada, con lo cual, suponiendo un rendimiento del 100 % en la recuperación, la operación puede ser llevada a cabo en ciclo cerrado de disolvente, según el esquema siguiente (figura 148).

Como la temperatura a que salen  $H_e$  y  $P_e$  del separador de disolvente S suele ser mayor que la de trabajo de la torre,  $H_e$  debe

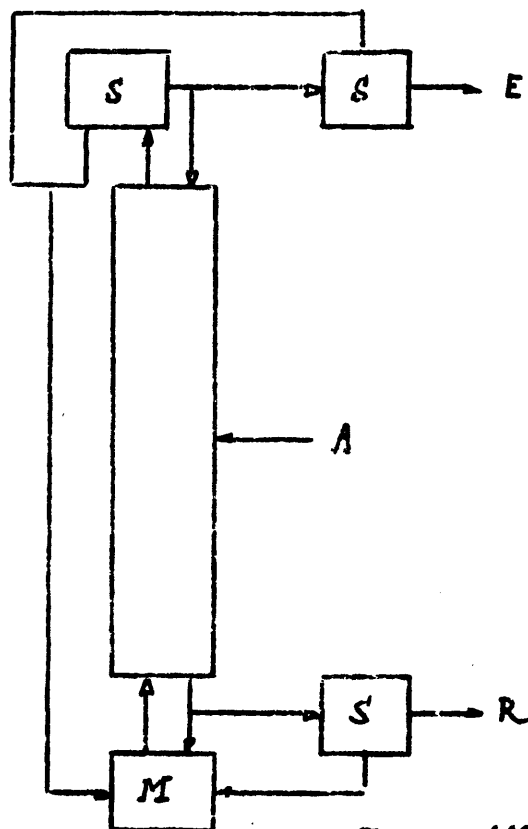


Figura 148.

ser enfriado hasta esta última temperatura, lo cual podría ser conseguido en un cambiador en que el líquido refrigerante fuera la alimentación A que, como es lógico, se encuentra a la temperatura ambiente, con lo cual se conseguiría una economía de energía ya que si no debería calentarse a

la alimentación hasta la temperatura de trabajo. Estas y otras cuestiones deberán ser tenidas en cuenta al proyectar una instalación de extracción con reflujo y que aquí, por separarse del tema, no serán examinadas.

El cálculo del número de pisos se hace gráficamente. Para ello es preciso determinar la concentración de la alimentación cuando se le ha agregado suficiente disolvente para que la composición esté representada por un punto de la isoterma de saturación. Esto conduce a la siguiente: 0,88 % de insaponificable, 87,12 % de aceite neutro y 12,0 % de metanol. A partir de la ecuación de Nerns generalizada, que se cumple en este caso, se encuentra que la composición en equilibrio con la anterior es: 0,0044 % de insaponificable, 0,795 % de aceite neutro y 99,2 % de metanol. Si se prolongan hasta cortarse la recta determinada por los puntos representativos de las composiciones de  $L_e$  y  $P_e$  y la recta de reparto correspondiente a la composición de la alimentación, debería hallarse el punto de operación para la ~~la~~ <sup>sección</sup> superior de la columna, pero, a causa de la poca inclinación de la recta de reparto citada, este punto casi coincide con el vértice del disolvente y lo mismo sucede con el punto de operación de la sección inferior.

Esto quiere decir que el método gráfico no es aplicable en este caso y aquí aparece una de las ventajas del método analítico que se desarrolló anteriormente. Considerando el anterior punto de operación de la sección superior, se hallan los valores de la curva de operación como se explicó al tratar de la extracción con reflujo y así se encuentra un número de pisos para la sección de enriquecimiento igual a 7 (figura 149). El número de pisos de la sección por debajo de la alimentación no puede hallarse gráficamente de una forma aproximada y requeriría la ampliación de la escala y la determinación de más puntos de la línea de operación.

En el aceite de hígado de merluza, a causa de su mayor con-

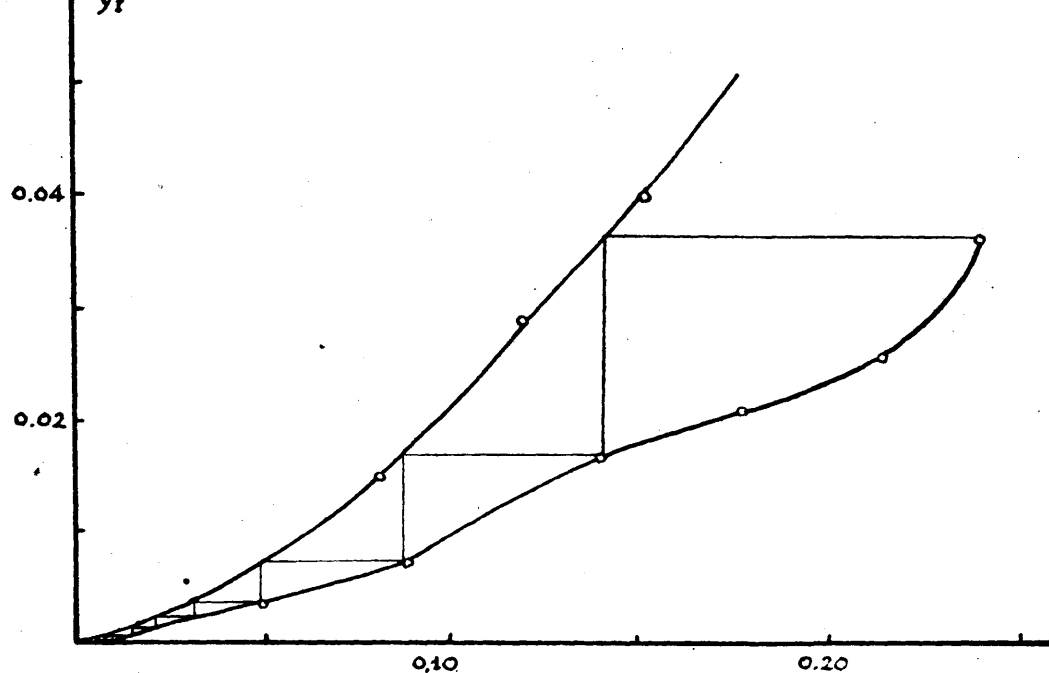


Figura 149.

Extracción con metanol del insaponificable del aceite de hígado de bacalao. Cálculo del número necesario de pisos teóricos para la extracción con reflujo.

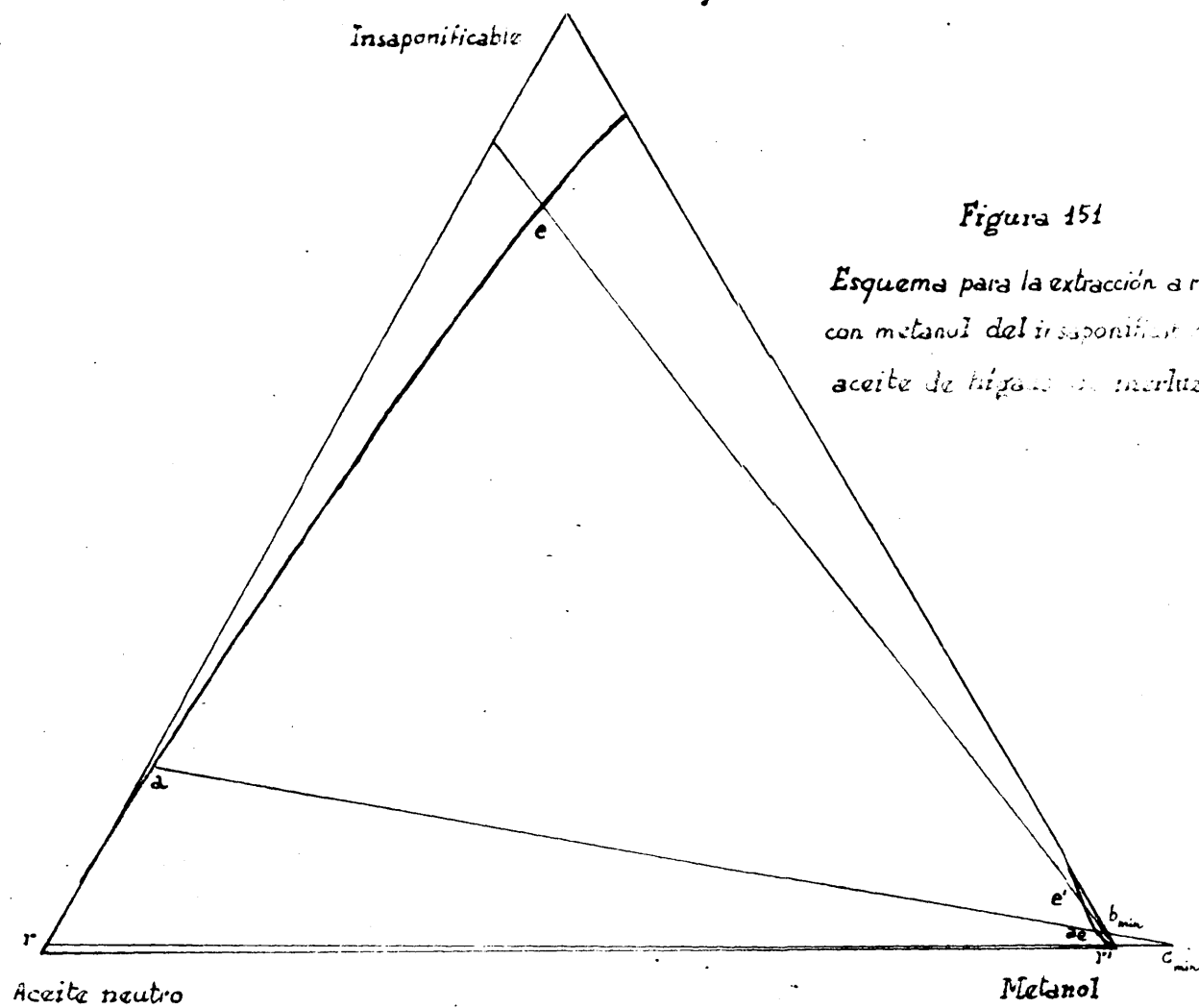


Figura 151

Esquema para la extracción a reflujo con metanol del insaponificable del aceite de hígado de merluza.

tenido en insaponificable, es posible, con extracción sin reflujo, obtener concentraciones superiores a las del aceite original; los resultados dependen, como ya se vió en la desacidificación, del método a emplear, de la cantidad de disolvente y de las concentraciones inicial y final del aceite. La concentración máxima en el extracto que se puede conseguir así es la de equilibrio con la fase aceitosa inicial, es decir, que si dicha fase contiene 20,0 % de insaponificable, la que se obtendría en un tratamiento en contracorriente con infinitos pisos es 1,2 %, que corresponde a una riqueza en el extracto del 60,0 %. Otros métodos y un número inferior de pisos conducen a resultados mas bajos.

Por consiguiente, si se desean mejores resultados es preciso acudir a la extracción con reflujo, con la cual se puede conseguir un extracto que contenga casi un 100 % de insaponificable. El que no se pueda alcanzar la pureza total se debe a que entonces las líneas de operación y de equilibrio se cortan, con lo que se necesitaría un número infinito de pisos.

Como ejemplo se resolverá el problema siguiente: Se desea tratar con metanol a 25°C, 20 kg/hora de un aceite neutro de hígado de merluza que contiene un 20 % de insaponificable, para separarle en un producto refinado que contenga un 1 % y un extracto con 36,0 %. La relación de reflujo, elegida por consideraciones económicas, será aproximadamente 5.

En el esquema de la figura 150 <sup>(página 185)</sup> se dan los datos necesarios de cálculo. Entonces, analíticamente y operando con una relación de reflujo  $H_e/P_e = 4,9$  se obtienen los siguientes valores:

$$\begin{array}{lll} P_e = 4,83 \text{ kg/h} & P_r = 15,52 \text{ kg/h} & H_e = 23,66 \text{ kg/h} \\ L_e = 567 \text{ kg/h} & L = 538,6 \text{ kg/h} & L_o = 538,9 \text{ kg/h} \\ H_r = 20,94 \text{ kg/h} & L_r = 544,3 \text{ kg/h} & \end{array}$$

Gráficamente (figura 151), los resultados son:

$$P_e = 4,82 \text{ kg/h} \quad P_r = 16,0 \text{ kg/h} \quad H_e = 23,6 \text{ kg/h}$$

$$L_e = 569 \text{ kg/h} \quad L = 540 \text{ kg/h} \quad L_o = 541 \text{ kg/h}$$

$$H_r = 22,5 \text{ kg/h} \quad L_r = 547,5 \text{ kg/h}$$

en buena concordancia con los anteriores. Sin embargo, el método analítico resulta bastante más sencillo.

A partir de la figura 151, se han hallado para las dos secciones de la columna las correspondientes líneas de operación, que están representadas conjuntamente con la curva de equilibrio en la figura 152. El número de pisos para la sección enriquecedora resulta ser de tres y para la sección inferior o agotadora de diecisiete.

Si se mantiene el resto de las condiciones y se quiere obtener un extracto conteniendo 73,4 % de insaponificable, lo cual equivale a obtener un producto de composición 69,0 % de insaponificable, 25,0 % de aceite neutro y 6,0 % de metanol, los resultados que se consiguen son:

$$P_e = 4,31 \text{ kg/h} \quad P_r = 16,16 \text{ kg/h} \quad H_e = 21,55 \text{ kg/h}$$

$$L_e = 274,3 \text{ kg/h} \quad L = 248,4 \text{ kg/h} \quad L_o = 243,86 \text{ kg/h}$$

$$H_r = 13,64 \text{ kg/h} \quad L_r = 251,8 \text{ kg/h}$$

Es interesante hallar los resultados que se obtienen con la extracción en contracorriente en infinitos pisos para compararlos con los que resultan en la extracción con reflujo. Estableciendo balances de material para el insaponificable, el aceite neutro y el total se llega a:

$$H_N = 13,56 \text{ kg/h} \quad L_1 = 322 \text{ kg/h} \quad L = 315,56 \text{ kg/h} \quad \text{para } H_o = 20 \text{ kg/h},$$

si las composiciones son las siguientes:

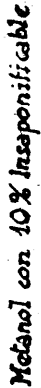
$$H_o \begin{cases} 20,0 \% \text{ insap.} \\ 80,0 \% \text{ ac. neut.} \end{cases} \quad H_N \begin{cases} 1,0 \% \text{ insap.} \\ 99,0 \% \text{ ac. neut.} \end{cases} \quad L_1 \begin{cases} 1,2 \% \text{ insap.} \\ 0,8 \% \text{ ac. neut.} \\ 98,0 \% \text{ metanol.} \end{cases}$$

$$L = 100,0 \% \text{ metanol.}$$

Los rendimientos en insaponificable son del mismo orden en todos los casos, aunque no sean exactamente comparables las condi-



*Figura 151 bis.*



*Figura 152.*

Determinación del número necesario de pisos teóricos para la extracción a reflujo con metanol del insaponificable del aceite de hígado de merluza.



0.50

 $x_1$

ciones, oscilando entre el 96,0 y el 96,5 %.

Si se hace un resumen de los principales resultados se tiene

Riqueza en insap. del extracto.	Consumo de disolvente	Cantidad de extracto.	Rendimiento,	Método de extracción	Número de estados.
100,0 %	248,86 kg/h	4,31 kg/h	96,0 %	Reflujo	$\infty$
86,0	538,9	4,83	96,0	Reflujo	20
73,4	855,86	5,58	96,4	Reflujo	18
60,0	315,56	6,44	96,5	Contracorriente	$\infty$

es decir, que en ambos casos, el tratamiento en un número infinito de pisos conduce a un consumo mínimo de disolvente. Puede observarse que es ventajoso aumentar el número de pisos puesto que disminuye grandemente el consumo de disolvente. En las proximidades del resultado que puede conseguirse con la extracción en contracorriente, es más ventajoso éste, aunque se obtengan peores resultados, puesto que el consumo de disolvente es bastante menor.

### Conclusiones.

1ª.-En el aceite de hígado de bacalao y, en general, en todos aquellos aceites de bajo contenido en insaponificable, la obtención de concentrados de éste debe realizarse por medio de reflujo, ya que entonces el resto de los métodos de extracción conduce a concentraciones muy bajas del extracto.

2ª.-Cuando el contenido en insaponificable es mayor, como en el caso del aceite de hígado de merluza, el usar uno u otro método depende del resultado que se quiera conseguir.

3ª.-Con la extracción con reflujo pueden conseguirse mayores concentraciones en insaponificable que con el resto de los métodos.

4ª.-El consumo de disolvente en la extracción con reflujo disminuye a medida que aumenta el número de pisos y la concentra-

ción de insaponificable en el extracto.

5\*.-El rendimiento en insaponificable es aproximadamente constante en todas las condiciones.

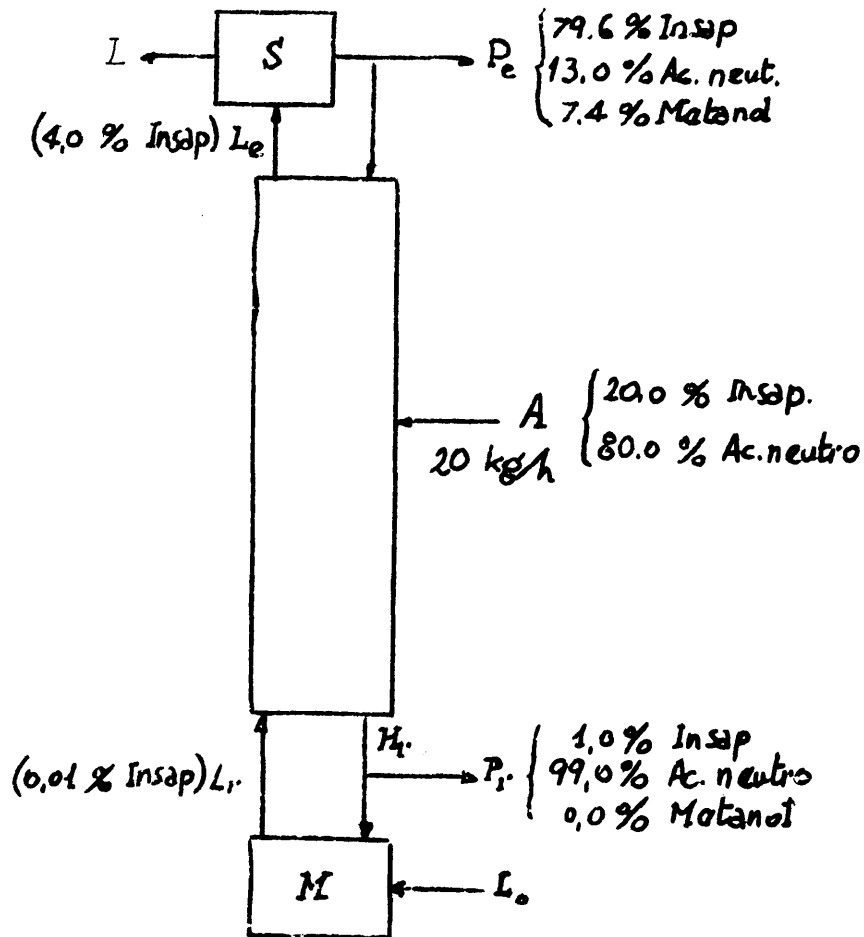


Figura 150.

## RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

=====

En el presente trabajo se ha aplicado la teoría de la extracción con disolventes al tratamiento de los aceites de pescado y más especialmente a los de hígado.

Para su mejor comprensión ha sido dividido en cuatro partes, que abarcan, respectivamente, el estudio de los sistemas ácidos grasos-aceite neutro-disolvente, el de los sistemas insaponificable-aceite neutro-disolvente, la teoría completa de la extracción líquido-líquido y las experiencias en una columna de extracción de relleno.

La parte primera comprende el estudio de siete sistemas que contienen como componentes ácidos grasos, aceite neutro y disolvente, de los cuales, cinco han sido obtenidos con aceite de hígado de bacalao y dos con aceite de hígado de merluza. Los disolventes utilizados han sido el metanol y el etanol, habiéndose probado alcohol etílico de 93,1° y alcohol butílico normal. El alcohol etílico de 93,1° se comporta ya como una mezcla de etanol y agua y no como un componente puro y el alcohol butílico normal no tiene buenas propiedades desacidificantes. El alcohol etílico es superior al metílico en lo que al reparto se refiere, puesto que la inclinación de las rectas de reparto es favorable a la fase alcohólica en el caso del etanol, mientras que en el del metanol lo es a la fase aceitosa. En cambio, el metanol es mucho más selectivo que el etanol y presenta en conjunto mejores propiedades que éste.

El diagrama del aceite de hígado de bacalao con metanol ha sido determinado a tres temperaturas distintas, comprobándose que la selectividad varía inversamente con la temperatura. Asimismo, la inclinación de las rectas de reparto y el área de la zona de dos fases disminuyen al aumentar la temperatura. Esto indica que las mejores condiciones en la desacidificación se logran con una

temperatura baja pero compatible con que el aceite se mantenga líquido y suficientemente fluido y con el empleo del metanol.

A continuación se aplican las correlaciones existentes a los datos obtenidos en los diagramas anteriores. En cada sistema deben probarse las ecuaciones que han sido propuestas con este objeto para poder conocer el equilibrio en toda su extensión, pues ninguna tiene validez general. Aquellas ecuaciones dadas para la isotermia de saturación no se cumplen en ninguno de los sistemas obtenidos.

En la parte segunda se estudian los diagramas insaponificable-aceite neutro-disolvente. Con el aceite de hígado de bacalao se han determinado dos de los diagramas, siendo los disolventes metanol y etanol. El tercer diagrama ha sido obtenido con metanol y aceite de hígado de merluza. Los diagramas obtenidos son de tipo fundamentalmente distinto, puesto que, mientras que los del aceite de hígado de bacalao presentan solamente un par de componentes no miscibles, el de hígado de merluza tiene dos, lo cual implica que, mientras el insaponificable de esta última clase de aceite puede ser obtenido teóricamente en cualquier grado de pureza, el del primero no puede serlo más allá de un cierto valor que corresponde al máximo de la curva de selectividad. El metanol resulta ser superior al etanol tanto desde el punto de vista de su selectividad como de su capacidad de extracción, a pesar de que la comparación se hace a temperaturas distintas que favorecen al etanol. En todos los casos, la inclinación de las rectas de reparto favorece a la fase aceitosa, lo cual implica de antemano el consumo de grandes cantidades de disolvente.

La aplicación de las ecuaciones propuestas para la correlación de datos, demuestran que las ecuaciones de Bachman, Nernst generalizada y Tarasenkoff se cumplen bastante bien en los sistemas estudiados para los datos de las rectas de reparto; en cambio, las

ecuaciones dadas para la isoterma de saturación tampoco se cumplen.

La parte tercera comprende el estudio de la teoría completa de la extracción líquido-líquido en el caso de que los componentes son parcialmente miscibles. Después de un resumen de los principales métodos de extracción, tanto continuos como discontinuos, se dan los correspondientes métodos de cálculo gráficos y analíticos. Se dedica atención preferente a la teoría de las columnas de extracción, llegándose a demostrar que las ecuaciones desarrolladas para el caso de disoluciones diluidas son aplicables, dentro de un cierto margen de error, a los casos prácticos corrientes en que se trabaja con disoluciones mas concentradas. Para ello, es preciso tener en cuenta determinadas hipótesis cuya validez se demuestra experimentalmente. La teoría que se expone es general y abarca todos los métodos de cálculo posibles. Se dan las relaciones existentes entre las distintas constantes en que pueden expresarse los resultados y se hace una crítica de los distintos métodos, expresándose los límites de validez de cada uno. La aplicación del análisis dimensional permite hallar la forma de las ecuaciones que permitan la predicción de los coeficientes de transmisión.

Basándose en la similitud con la absorción de gases, se establecen las condiciones que deben cumplirse para que una resistencia de película sea despreciable frente a la otra y, en consecuencia, para conocer qué ecuaciones deben aplicarse.

A fin de simplificar la resolución de los problemas por el método de las unidades de transmisión, se aplica a la extracción el método de Baker para la destilación y se hace uso de las fórmulas aproximadas para la integración.

Atención preferente se ha dedicado a la extracción con reflujo, cuyo campo de aplicaciones es muy interesante, desarrollándose el método gráfico de cálculo aplicado a uno de los sistemas hallados anteriormente. Se describe también un nuevo método analí-

tico de cálculo para el conocimiento de todas las magnitudes que en ella intervienen.

La parte cuarta comprende la descripción de las experiencias realizadas en una columna de extracción de relleno. Primeramente se estudian las distintas variables que rigen la elección de métodos y de disolvente y a continuación se exponen los resultados obtenidos en el cálculo de un ejemplo práctico de desacidificación de un aceite de hígado de merluza desde un contenido de 28,9 % de ácidos grasos libres hasta un 3,86 %, por medio de metanol y de etanol. Se comprueba que el metanol presenta una ventaja manifiesta en el rendimiento en aceite neutro, en la cantidad de refinado obtenido y en la riqueza en ácidos grasos libres del extracto, aunque se necesite una mayor cantidad para lograr el mismo resultado, usando el mismo método de extracción. Para un disolvente cualquiera, la clase de tratamiento influye extraordinariamente en el consumo de disolvente y en el rendimiento. Los mejores resultados se consiguen con el tratamiento en contracorriente en un número de pisos calculado suponiendo que el extracto que se obtiene es el correspondiente al máximo de la curva de selectividad.

Después, se da una descripción de la columna utilizada y de su funcionamiento y demás características y, luego, para cada experiencia se calculan las constantes de difusión citadas en la teoría de las torres de extracción, comprobándose que no existe una relación sencilla entre dichas constantes y los gastos de fases utilizados, si bien el orden de magnitud coincide bastante bien con el hallado por otros investigadores en otros sistemas y con columnas de características diferentes. Aquellas constantes que no requieren ninguna hipótesis previa ofrecen mayores garantías de exactitud en su aplicación, por lo que deben ser usadas con preferencia los coeficientes y HTU totales. Los valores de las HETP, ba-

sados, como están, en suponer despreciable una de las películas, deben ser considerados solamente como aproximaciones.

El inconveniente mayor de utilización de las HTU consiste en la necesidad de realizar integraciones gráficas. Esto puede obviarse con la utilización del método de integración de Gauss, que conduce a resultados con un error medio en todas las determinaciones de un 2,0 %.

Finalmente, se aplican los métodos de cálculo de la extracción a la obtención de insaponificable a partir de los aceites de hígado de bacalao y de merluza. En el caso del primer aceite, el método de extracción con reflujo es insustituible para obtener concentrados de insaponificable, mientras que en el segundo, la elección del método a realizar depende de las características del producto que se desea. Cuando se necesita un grado de pureza elevado debe aplicarse la extracción con reflujo. Operando con una misma relación de reflujo, a medida que aumenta la concentración de insaponificable en el producto extraído, aumenta también el número necesario de pisos, mientras que disminuye el consumo de disolvente.

Puede afirmarse, por consiguiente, que, de una parte, el tratamiento con disolventes de los aceites de pescado conduce a mejores resultados en la desacidificación que los métodos corrientemente utilizados y que, de otra, mediante su empleo puede lograrse la obtención de productos con un contenido en insaponificable notablemente superior al del aceite original.

Verificada la lectura de la presente Memoria en el día de la fecha, el Tribunal acordó por unanimidad concederle la calificación de sobresaliente Madrid, 24 de febrero de 1949

*De Mante*

*Amunio*

*Antonio Ruiz*

*M. Lina R. Poz*



# B I B L I O G R A F I A .

=====

## LIBROS.

- Bailey : "Industrial Oil and Fats Products".-Nueva York.  
1945.
- Casares Gil : "Análisis química".Madrid.1935.
- Eucken : "Química Física".Barcelona.1942.
- Hilditch : "The Chemical Constitution of Natural Fats".Lon-  
dres.1947.
- Mangrané : "Progresos en la Química de los aceites, grasas  
y derivados industriales".Madrid.1944.
- Otero : "Análisis de grasas, ceras y sus mezclas comercia-  
les".Madrid.194 .
- Perry : "Chemical Engineers' Handbook".Nueva York y Lon-  
dres.1941.
- Ribas Marqués: "El pescado como materia prima para la industria".  
Santiago de Compostela.194 .
- Rius : "Introducción a la Ingeniería Química".Madrid.  
1944.
- Sherwood : "Absorption and Extraction".Nueva Yor y Londres.  
1937.
- Sherwood y Reed: "Applied Mathematics in Chemical Engineering".  
Nueva York y Londres.1939.
- Walker, Lewis, Mc Adams y Gilliland: "Principles of Chemical En-  
gineering".Nueva York y Londres.1937.

## REVISTAS.

- (1).-Hixson y Bockelmann.-Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs.-38.891(1942);  
Anónimos .-Chem.Inds.-59.1016(1946).  
Marsel y Allen .-Chem.Eng.-54.104(1947).
- (2).-Hixson y Hixson.-.-Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs.-37.927(1941).
- (3).- Buxton .-Ind.Eng.Chem.-39.1171(1947).

- (4).--Gunstone y Hilditch .--J.Soc.Chem.Ind.--65.8(1946);Hilditch  
y Riley.-- Ibid .--65.74(1946).
- (5).--Freeman.-- .--P.Norteamericana 2.200.391(1940).
- (6).-- Smith y Funk .--Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs.--40.211(1944)
- (7).-- Smith y Braun .--Ind.Eng.Chem.--37.1047(1945).
- (8).--Tuttle y Miller.-- .--Am.Petroleum Inst.Bull.--14.85(1933).
- (9).--Martínez Moreno y Crespi.--An.Fis.Quim.--44.391(1948).
- (10).--Rius y Martínez Moreno.--An.Fis.Quim.--43.123(1947);Martínez  
Moreno.--Rev.Ciencia Aplic.--2.179(1948).
- (11).-- Nernst .--Z.Phys.Chem.--8.110(1891).
- (12).-- Hendrixson .--Z.Anorg.Chem.--13.73(1897).
- (13).-- Hand .--J.Phys.Chem.--34.1961(1930).
- (14).-- Campbell .--Ind.Eng.Chem.--36.1158(1944).
- (15).-- Almquist .--J.Phys.Chem.--37.991(1933).
- (16).-- Treybal .--Ind.Eng.Chem.--36.875(1944).
- (17).-- Bancroft y Hubard .--J.Amer.Chem.Soc.--64.347(1942).
- (18).--Brancker, Hunter y Nash.--Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.--12.35(1940).
- (19).-- Bachman .--Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.--12.38(1940).
- (20).--Tarasenkoy y Paulsen.--J.Gen.Chem(U.R.S.S.).--7.2143(1937);  
Acta Physicochem.(U.R.S.S.).--11.75(1939)
- (21).-- Tarasenkoy .--J.Gen.Chem(U.R.S.S.).--16.1583(1946).
- (22).--Saal y Van Dyck .--World Petroleum Congress.--2.352(1933).
- (23).--Varteressian y Fenske.--Ind.Eng.Chem.--29.270(1937).
- (24).--Smith y Drexel .--Ind.Eng.Chem.--37.601(1945).
- (25).-- Lincoln .--J.Phys.Chem.--4.161(1900).
- (26).-- Bancroft .--J.Phys.Chem.--1.34,403,760(1897).
- (27).-- Lincoln .--J.Phys.Chem.--8.248(1904).
- (28).-- Bills .--J.Biol.Chem.--67.279(1926).
- (29).-- Schlink .--P.Norteamericana 1.278.187(1918).
- (30).-- Bollman .--P.Alemanas 345.550;392.988 y 392.989.
- (31).-- Kurtz .--Ind.Eng.Chem.--27.845(1935).
- (32).-- Rushton .--Ind.Eng.Chem.--29.309(1937).

- (33).- Smith .-Chem.Eng.-54.123(1947).
- (34).- Elgin .-Ind.Eng.Chem.-40.53(1948).
- (35).- Brocklesby .-"The Chemistry and Technology of Marine Animals Oils". Fisheries Research Board of Canada.-  
Ottawa. Pág. 259.
- (36).- Buxton .-J. Amer. Oil Chemists' Soc.-24.107(1947).
- (37).- Gloyer .-Ind.Eng.Chem.-40.228(1948).
- (38).- Marsel y Allen .-Chem.Eng.-54.104(1947).
- (39).- Cornish, Archibald, Murphy y Evans.-Ind.Eng.Chem.-26.397(1934).
- (40).- Bird .-Publicación nº299.-Univ. Microfilms,  
Ann Arbor. Mich.(1941).-Citado en (36).
- (41).- Kaufmann .-Fette und Seifen.-43.53(1941).
- (42).- Santos Ruiz y Jakob Ernst.-An. Fis. Quim.-39.529(1943).
- (43).- Palit y Mc Bain .-Ind.Eng.Chem.-38.741(1946).
- (44).- Varteressian y Fenske .-Ind.Eng.Chem.-28.1353(1946).
- (45).- Hunter y Nash .-J. Soc. Chem. Ind.-53.95T(1934).
- (46).- Martínez Moreno .-Tesis. Doctorado en Química Industrial.  
Madrid. 1946.
- (47).- Stephan .-Sitzber. Akad. Wiss. Viena. (Math. naturw.  
Klasse). II. 65.161(1879); citado en Absorption and Extraction,  
pág. 3 .
- (48).- Colburn .-Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.-35.211  
(1939).
- (49).- Wiegand .-Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.-36.679(1940)
- (50).- Colburn .-Ind.Eng.Chem.-33.459(1941).
- (51).- Peters .-Ind.Eng.Chem.-14.476(1922).
- (52).- Chilton y Colburn .-Ind.Eng.Chem.-27.255(1935).
- (53).- Sherwood y Gilliland.-Ind.Eng.Chem.-26.1093(1934).
- (54).- Hanks y Mc Adams .-Ind.Eng.Chem.-21.1034(1929).
- (55).- Fallah, Hunter y Nash.-J. Soc. Chem. Ind.-54.49T(1935).
- (56).- Brinsmade y Bliss .-Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.-39.679(1943)

- (57).--Johnstone y Singh .--Ind.Eng.Chem.--29.286(1937).
- (58).-- Arnold .--J.Amer.Chem.Soc.--52.3937(1930).
- (59).-- Wiegand .--Tesis doctoral.Michigan.U.S.A.1941; citado en "Chemical Engineers' Handbook", pág.456.
- (60).-- Baker .--Ind.Eng.Chem.--27.977(1935).
- (61).-- Kroll .--Chem.Eng.--53.102(1946).
- (62).-- Rushton .--Ind.Eng.Chem.--29.309(1937).
- (63).-- Demo y Ewing .--Tesis en Ingeniería química.M.I.T. 1936;citado en "Absorption and Extraction",pág.256.
- (64).-- Elgin y Browning .--Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs.--31.639(1935)
- (65).-- Elgin y Appel .--Ind.Eng.Chem.--29.451(1937).
- (66).--Sherwood, Evans y Longcor.--Ind.Eng.Chem.--31.1144(1939).